

Техн. библиотека

Отд. 7-Г-VII

Инд. № 112

31-X

574

Лаборатория  
Искусственного жидкого  
Топлива; Отчет за 1946 г.

Ч. 1 : Лаборатор. работы

1946 г.

ЛХ

7

254494

Л 12

Лаборатория искусственного  
жидкого топлива. Отчет за  
1946г. Ч. I. С. II. 25р.

254494



31-X  
574  
М.В.Д. С.С.С.Р.

НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЕВЫЙ КОМБИНАТ

34-46.  
7-5-VII

ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ  
ХИМИЧЕСКИЙ СЕКТОР.

AX

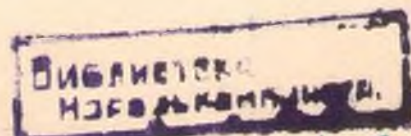
ЛАБОРАТОРИЯ ИСКУССТВЕННОГО

ЖИДКОГО ТОПЛИВА

ОТЧЕТ ЗА 1946 ГОД

Часть 1

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ



Начальник центральной  
лаборатории Комбината:

*М. Венер* (Ф.А.ВЕНЕР)

Начальник лаборатории жидкого  
топлива:

*И.Н. Клименко*

(И.Н.КЛИМЕНКО)

Руководитель группы  
синтеза:

(В.Л.ПОЛЯКИН).

Стр. 178, приложение 64 листа

254494

# О Г Л А В Л Е Н И Е

## ВВЕДЕНИЕ.

1. Очистка газа от соединений серы и углеводородов.	
1. Состояние вопроса на начало отчетного года	9
11. Очистка газа от сероводорода.	9
12. Очистка газа от органических сернистых соединений.	9
13. Направление работы 1946 г.	10
2. Условия работы.	11
3. Кековые катализаторы	16
31. Явление дезактивации кекса БЭЗ	16
32. Исследование кековых катализаторов, приготовленных из потерявшего активность кекса БЭЗ.	20
33. Воспроизведение активных катализаторов.	37
4. Катализаторы из цементной меди.	40
5. Испытание прочих катализаторов.	49
6. Исследование работы отдельных слоев катализатора тонкой сероочистки.	51
7. Выводы	53
8. Очистка водяного газа от углеводородов	54
81. Литературные данные	54
82. Направление работ в 1946 г.	56
83. Выделение углеводородов методом глубокого вымораживания.	56
84. Выделение углеводородов адсорбцией активированным углем.	62
85. Сернистые соединения в жидких углеводородах.	65
9. Выводы.	68



## II. Изучение катализаторов С.В.

Направление работ в 1946 году.

1. Изучение никелевого контакта	71
11. Методика работы	75
12. Приготовление катализаторов	73
122. Осаждение катализаторов	76
1221. Осаждение содой.	77
1222. Скорость осаждения катализаторов.	77
1223. Влияние носителя на активность	81
123. Фильтрование и промывка.	83
124. Формовка катализатора и его прочность	86
125. Механическое дробление.	87
126. Восстановление никелевых контактов	90
13. Синтез углеводородов.	91
131. Экспериментальное изучение длинного слоя контакта в реакторе с водяным охлаждением.	94
132. Теоретический расчет процесса синтеза	94
1321. Зависимость скорости реакции синтеза от температуры	107
1322. Теплоотвод в трубке с водяным охлаждением.	108
1323. Поправка к кривой зависимости скорости реакции от температуры	112
1324. Кинетика синтеза углеводородов	129
1325. Влияние линейной скорости пропускания газа на выход жидких углеводородов	133
1326. Интенсификация процесса синтеза	135
2. Изучение новых железных контактов	137
21. Методика работы.	143
22. Состав железных контактов и выход углеводородов.	145



23.	Влияние аэрации и перемешивания на активность железных контактов.	156
24.	Возможность применения водопроводной воды при отмытии железных контактов.	159
25.	Разработка железных контактов	160
26.	Прочность железных контактов	162
27.	Длительность "жизни" железных контактов.	164
28.	Состав газообразных углеводородов.	168
29.	Преимущества и недостатки железных катализаторов.	170
3.	Выводы.	171



## ВВЕДЕНИЕ.

Отчетный год в работе лаборатории искусственного жидкого топлива явился, как-бы, "переломным". Задачи, стоявшие перед лабораторией при ее организации, в основном были разрешены в 1945 году. На 1946 год оставалось доработать некоторые дополнительные вопросы и сомнительные места. Вместе с тем встал целый ряд новых вопросов требующих для своего разрешения ~~разрешить~~ разработки с самого начала.

Одним из основных недоработанных вопросов следует считать продолжительность работы катализатора, от которой в конечном счете зависит рентабельность процесса на данном катализаторе. В лабораторном масштабе, ввиду малого объема реакционной трубки и, связанной с этим, легкой возможности порчи катализатора при частых отключениях эл/энергии, которые имели место, разрешить этот вопрос почти невозможно. Для этого требуется по крайней мере модельный аппарат на 1 литр катализатора, лучше же всего решать его на полужаводской установке.

По причинам указанным ниже, полужаводская установка в отчетном году не могла быть пущена, а модельным аппаратом мы не располагаем, в результате чего этот важный вопрос — продолжительность работы катализатора — остался открытым. К сожалению дело осложняется тем, что результаты могут быть получены в процессе длительного испытания, измеряемого месяцами (4-6 месяцев и более) и какие-либо экспресс-методы здесь применены быть не могут.

Остался недоработанным также вопрос регенерации катализатора, который самым тесным образом переплетается с продолжительностью его работы. Лабораторные масштабы здесь тем более неприменимы ибо в процессе регенерации



возникает ряд новых затруднений, связанных с масштабом реактора и зависящих от конструктивных особенностей аппарата (заканчивание реакционных щелей катализаторной мелочью и нег.др.). Для промышленных и даже полупромышленных аппаратов эти затруднения могут оказать существенное значение в то время как в реакционной лабораторной трубке они не оказывают никакого влияния. Установить причину возникновения упомянутых затруднений и разработать меры борьбы с ними можно, следовательно, только на полужаводской установке.

Лабораторные испытания работы отдельных участков катализатора, а также произведенные теоретические расчеты позволили сделать важные выводы о протекании процесса синтеза и наметить пути интенсификации этого процесса. На основании полученных данных был запроектирован полу- заводской пластинчатый реактор промышленного типа, в котором предусмотрена возможность регулирования температуры синтеза по 3-м различным зонам. Такая регулировка температуры синтеза преследует поддержание температуры реакции на одном и том же уровне, в результате чего значительно повышаются выходы жидких углеводородов.

Основные выводы, которые могут быть сделаны в итоге работы 1946г., сводятся к следующему

Проведено детальное изучение метода приготовления  $Ni-Mn-Al$  катализатора в укрупненно-лабораторном масштабе в условиях осаждения нитратов содой вместо поташа. Разработана полная методика осаждения и показаны преимущества, которые имеет осаждение содой по сравнению с осаждением поташом.

Подтверждено решающее значение на активность низелевого катализатора степени окисления марганца и возмож-



ность получения катализатора на порых силикатных носителях без снижения его активности.

Проведено дальнейшее изучение в лабораторном масштабе каталитического процесса синтеза жидких углеводородов. Подвергнута детальному исследованию работа отдельных участков каталитического слоя в реакционной лабораторной трубке с водяным охлаждением и выявлена зависимость скорости протекания реакции синтеза от температур.

На основании кинетических соображений найдена зависимость между температурой "синтеза" и температурой "реакции". Проверка полученной величины по тепловому балансу дала согласующиеся результаты. Установлено, что реакция синтеза углеводородов является реакцией первого порядка.

Установлена зависимость скорости реакции синтеза от линейной скорости реагирующего газа на основании которой предложен еще один путь интенсификации процесса и показаны преимущества этого пути.

Исходя из теоретических соображений, изложенных в отчете Л. И. Ж. Т. за 1945 г., составлен и испытан ряд новых железных контактов, могущих найти практическое применение.

Намеченная в 1945 г. методика расчета реакторов различных конструкций получила дальнейшее развитие. В отчетном году произведено большое количество дополнительных расчетов, выявляющих факторы, лимитирующие скорость ведения процесса каталитического синтеза и намечены пути и устранению влияния этих факторов. Изложены новые расчеты изотермической работы каталитического слоя и показаны пути интенсификации процесса каталитического синтеза как в реакционной трубке, так и в пластинчатом реакторе. На основе изложенных расчетов даны: конструкция реакционной трубки и пластинчатого реактора и изотермическим режимом



катализатора.

Затронутые вопросы являются новыми не только для Советского Союза, но и для стран, где процесс синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода получил промышленное применение, но недостаточное развитие, вследствие незначительной интенсивности процесса.

Затронут также вопрос интенсификации процесса каталитического синтеза применением "ожиженного" слоя катализатора. Работы, проведенные в этом направлении при каталитическом крекинге, позволяют надеяться на возможность применения этого метода работы для каталитического синтеза углеводородов.

До мая 1945 года работами лаборатории руководил В.А. Каржавин. После мая 1946г. изложенные в отчете работы были выполнены работниками лаборатории в составе: Нач. Лаборатории И.Н. Крайменко, руководителя группы синтеза Ел. Полякина, руководителя группы сероснижения А.М. Федорова, инженеров И.Н. Вак, И.А. Моландерова, В.Ф. Рязко, А.М. Султанова, ст. лаборантов В.М. Дмитриева, В.В. Отдельнова и лаборантов.

Механические и эл/монтажные работы, а также наблюдение за исправностью всех механизмов и лабораторного оборудования велись под руководством инж. Гусейн-Заде и бригадира Трошина В.Д.





I.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ И  
=====

УГЛЕВОДОДОВ.  
=====

Руководитель темы : А.Н. Федоров.



1. Состояние вопроса на начало отчетного года.

11. Очистка сифаза от сероводорода.

В процессе постановки опытов в 1944-45 г.г. было установлено, что железный ржа, являющийся отходом электролитного завода, может служить прекрасным сырьем для приготовления гавоочистных масс, применяемых для очистки сифаза от сероводорода.

В дальнейшем, когда, в силу изменения технологического процесса, электролитный завод не стал выдавать ржа, были поставлены опыты по очистке сифаза массой, приготовленной из известково-железного ржа с опилками. Эти опыты показали безусловную возможность применения известково-железного ржа в качестве весьма активного агента для очистки сифаза от сероводорода, без каких либо изменений применяемой аппаратуры. Очистная масса, приготовленная из известково-железного ржа была испытана в лабораторных условиях и на полужаводской установке.

Лабораторные опыты применения формованных масс, приготовленных из известково-железного ржа, показали возможность значительной интенсификации процесса очистки сифаза от сероводорода. Емкость формованных масс, их опособность к регенерации и динамическая активность в лабораторных условиях были изучены полностью. Однако перенесение полученных данных к большому промышленному аппарату методом экстраполяции, могло привести по целому ряду причин к грубым ошибкам. Поэтому требовалось дальнейшее изучение этого вопроса в промзаводском масштабе, что было включено в план 1946 года.

12. Очистка сифаза от органических сернистых соединений.

На начало отчетного года в области очистки сифаза от сернистых соединений было изучено влияние металличе-



ного железа и стенок железных аппаратов на протекание реакции разложения органических сернистых соединений, проведен опыты по увеличению прочности формованной коксовой массы с различными связующими добавками, изучено влияние предварительного прокаливания на активность коксовой массы, а также исследовано влияние состава коксовой массы на ее способность очищать газ от органических сернистых соединений.

Испытание очистных масс, приготовленных из известково-железного кек с применением различных методов формовки и добавкой соды, показало непригодность их для очистки газа от органических сернистых соединений.

### 13. Направление работы 1946 г.

Вопрос очистки газа от сероводорода с применением местных материалов был окончательно решен и для завода ИЖТ в Норильске были предложены две схемы очистки, которые не требовали дополнительной проработки.

Возможность интенсификации сухой сероочистки, подтвержденная длительными лабораторными испытаниями, в случае положительного разрешения в полужабодевом масштабе, даст значительную экономию оборудования и ведет к снижению стоимости газа, как сырья для синтеза углеводородов. Применяемая обычно скорость прохода газа через слой очистной массы, равная 5-8 мм/сек., может быть повышена до 55 мм/сек. при общей высоте слоя 1,5 метра, т.е. интенсивность процесса может быть повышена в 7-11 раз.

При увеличении высоты слоя очистной массы линейная скорость газа может быть еще увеличена. По причинам, указанным в § 11, изучение этого вопроса было перенесено на полужабодевую установку.

Поскольку кек БЭЗ производить в дальнейшем не предполагалось, а известково-железный кек определен как непригод-



ный для очистки газа от сернистых соединений, возникла необходимость подыскания новых местных материалов, пригодных для этой цели и испытание в первую очередь железной руды месторождения Имангда и т.н. цементной меди.

Кусочки формованной массы, применяемой для тонкой сероочистки, должны обладать достаточной прочностью, так как в промышленных аппаратах они засыпаются с довольно значительной высоты и, кроме того, подвергаются большому давлению выходящих слоев. Увеличение прочности может быть достигнуто методом прессования таблеток из сухого кека или введением в кек связующих добавок. Однако опытами 1945 г. установлено, что активность очистной массы при этом значительно падает. Изучение вопроса зависимости активности катализатора от его прочности и разработка метода приготовления прочных и одновременно высокоактивных очистных масс для завода И Ж Т имеет большое значение и в этой области в 1946 г. намечено было сделать окончательные выводы.

В план работы 1946 г. была внесена также так называемая "тончайшая" очистка газа, которая по сути дела является очисткой газа от углеводородов. Необходимость проведения этой работы диктовалась нам теми громадными преимуществами, которые дает газ, очищенный от углеводородов, по сравнению с неочищенными.

## 2. Условия работы.

В § 13 указано, что дальнейшее исследование вопроса интенсификации сухой сероочистки было поручено на полузаводскую установку, где предполагалось также разработать



конструировать аппарат и провести длительные наблюдения за работой этих аппаратов.

По независящим от лаборатории причинам полузаводская установка в отчетном году не работала, вследствие чего намеченное исследование интенсификации сухой сероочистки применением формованной очистной массы не могло быть проведено.

После многочисленных длительных испытаний, проведенных в течение 1944-45 г.г. вопрос применения кена ВЗЗ, как сырья для приготовления очистных масс для очистки газа от органических сернистых соединений был решен полностью. Однако первые кен. опыты 1946 г., поставленные с целью установления зависимости между активностью кенового катализатора и его механической прочностью, показали, что кен. при длительном хранении на открытом воздухе, изменяет свои свойства и становится непригодным для очистки газа от органической серы. Данное обстоятельство изменило направление работы и привело к необходимости исследования причины дезактивации кена. Одновременно велась работа по разработке метода приготовления активного катализатора из кена, находящегося длительное время на открытом воздухе.

#### 2. Методика испытаний и схема лабораторной установки.

Метод испытания газоочистных масс на их пригодность для удаления из газа органической серы был оставлен в том виде, как было принято при исследованиях 1944-45 г.г.

Водяной газ пропускался со скоростью 7 л/час (0,760 мм) через 20-25 мм испытываемой массы, находящейся в стеклянной трубке с внутренним диаметром 10 мм ( $\pm 1$  мм) помещен-



ной в вертикальную электропечь. Высота слоя массы составляла 30-40 см. Газ проходил сверху вниз. Водяной газ поступал из ресиверов попузаводской установки под постоянным давлением и очищался предварительно от сероводорода в колонне с кековой массой. Температура в электропечи поддерживалась постоянной при помощи контактного термометра и реле. В работе обычно находились две печи с семью реакционными трубками, так что одновременно проходили испытания семи катализаторов.

Водяной газ до тонкой сероочистки или после печи тонкой сероочистки, но с малоактивными катализаторами не содержавший в нем органической и общей серы производился об'емным способом. Газ сжигался в горелках и продукты сгорания протягивались через абсорбер с титрованием 0,25 N раствором KOH. Избыток KOH титровался соляной кислотой в присутствии спиртового раствора метилрот (см. отчет ЛИХТ за 1944 г.)

Газ после очистки содержит небольшие концентрации органической серы и для определения последней оправдал себя метод нефелометрических определений.

Отмеренное количество газа (обычно 14 литров) сжигалось и продукты горения протягивались через 10 мл. 3% раствора аммиака. Раствор из абсорбера кипятился до прекращения запаха аммиака, охлаждался и переводился в нефелометрическую пробирку. Прибавлялось 0,2 мл HCl 0,1 N разбавлялось водой и, при перемешивании, осаждалось 10% раствора  $BaCl_2$ . Одновременно приготавлилась стандартная суспензия  $BaSO_4$  в тех же условиях, исходя из отмеренного микробюреткой определенного количества раствора  $H_2SO_4$ , которое разбавлялось водой, подкислялось HCl и осаждалось  $BaCl_2$ .



Реактивы для нефелометрии ( $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ) применялись перегранные. Вода дважды дистиллировалась. Поправки, вносимые на основании холостых определений, обычно составляли 0,003 - 0,005 мг.

Сравнение суспензий производилось после выдержания, т.е. через 10-15 минут в нефелометре (образец № 3 1944 года), в котором лучи света падали перпендикулярно на пробирки и наблюдался свет, рассеиваемый суспензиями вдоль осей пробирки. Равенство помутнений достигалось путем частичного экранирования пробирок. Результаты находились по кривым предварительного калибрования.

В работе находилась одна электропечь с двумя реакционными трубками, что для разрешения поставленных задач было достаточно. Но после того, как стало необходимым выяснить причину дезактивации катализатора и разработать метод изготовления из него активного катализатора, появилась необходимость одновременного испытания возможно большего числа катализаторов, приготовленных различными способами. С этой целью была установлена еще одна трубчатая электропечь, после чего стало возможным вести испытание семи катализаторов одновременно.

Схема такой "укрупненной" лабораторной установки представлена на рис. 21.

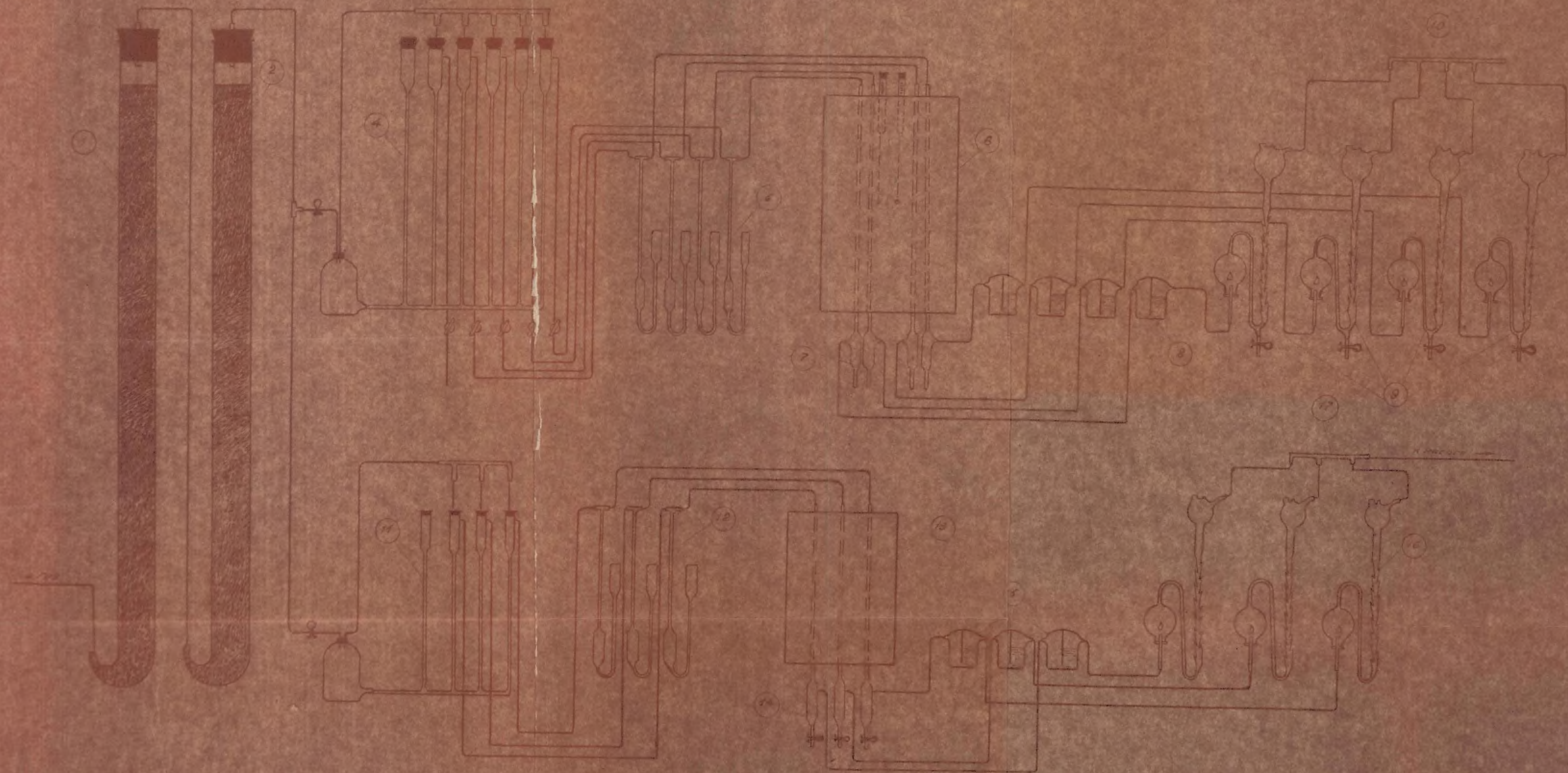
Экспликация к рис. 21.

- 1) Две колонки грубой сероочистки (очистка от  $\text{H}_2\text{S}$ );
- 2) РВ-бумага, как индикатор на пропуск  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- 3) Тройник для разветвления газовой линии к двум печам;
- 4) Резометры для измерения водяного газа поступающего в 1-ую печь;



14-7

Схема  
укрупненной лабораторной установки по испытанию катализаторов сероочистки.  
Рис N 21.





- 5) Манометры для измерения сопротивления слоя катализаторов 1 печи;
- 6) 1-я электропечь с четырьмя реакционными трубками;
- 7) Приемники первой печи для водного конденсатора;
- 8) Четыре склянки Тищенко с  $K_2Fe(CN)_6$  для поглощения проскоков  $H_2S$  (определения органической серы);
- 9) Четыре абсорбера 1-й печи с введенными в их шары горелками;
- 10) Коллектор с четырьмя выходами от линии вакуумных насосов к абсорберам;
- 11) Реометры для измерения водяного газа поступающего во П-ю печь и для анализов исходного газа;
- 12) Манометры для измерения сопротивления слоя катализаторов П-й печи
- 13) П-я электропечь с тремя реакционными трубками;
- 14) Приемники П-й печи для водного конденсата
- 15) Три склянки Тищенко с  $K_3Fe(CN)_6$  для определения орг. S
- 16) Три абсорбера второй печи с введенными в их шары горелками;
- 17) Коллектор с 4-мя выходами от линии вакуумного насоса: 3 выхода к абсорберам П-й печи и один к абсорберу исходного газа.

Введением целого ряда рациональных изменений позволило вести работу на 7-ми реакционных трубках тому же составу работников, что и на 2-х, т.е. значительно повысить производительность и одновременно ускорить разрешение поставленной задачи.

По сравнению со схемой прошлых лет установка текущего года отличается следующими моментами:



- 1) Водяной газ из ресиверов проходит не через одну, а через две, более мощные, последовательно соединенные колонны с газоочистной массой для поглощения  $H_2S$ .
- 2) Перед реометрами печей установлен тройник для разветвления газовой линии к двум печам и к реометру водяного газа. При чем, для контроля поставлена Pb-бумажка;
- 3) У нижних концов реакционных труб на месте выхода газа установлены приемники для сбора водного конденсата;
- 4) По числу реакционных труб поставлены склянки Тищенко с  $K_2Fe(CN)_6$ , для определения органической серы.
- 5) Усилен водоструйный насос и в качестве дополнительной вакуумной тяги от абсорберов II-й печи протянута линия к более мощному вакуумнасосу установки синтеза бензина.
- 6) Для распределения вакуумной тяги поставлены два коллектора с количеством выходов равным числу действующих абсорберов.
- 7) Улучшена конструкция абсорберов и горелок;
- 8) Вместо громоздких железных штативов, к которым укреплялись абсорберы, к печам смонтированы деревянные рамки с держателями в виде шпилек для абсорберов;

### 3. Коксовые катализаторы.

#### 31. Явление дезактивации кока Б 8 З.

Разработанный в течение 1944-45 г.г. катализатор, позволял вести очистку сйгаза до содержания в нем не более 2 мгр на 1 км<sup>3</sup>. Его недостатком являлась недостаточная механическая прочность, что может послужить серьезной помехой для работы аппарата с большой высотой слоя, каковой был запроектирован нами для интенсификации процесса очистки сйгаза от сероводорода.



Работа, начатая с целью исследования зависимости между механической прочностью и активностью кекового катализатора, с первых же опытов показала, что катализатор, приготовленный из кека, хранящегося более года под открытым небом, приготовленный по разработанным в 1944-45 г.г. Л. И. Т. методу весьма мало активен и даёт "проскоки" серы до  $500 \text{ мг/м}^3$ , при содержании ее в исходном газе  $1000 \text{ мг/м}^3$ .

Это лишило нас возможности вести начатое исследование и вынудило заняться выяснением причин дезактивации кека.

Падение активности кека могло произойти по многим причинам:

### 1. Суб'активные факторы.

1. Влияние суб'активных факторов не могло сказаться ввиду того, что исполнителями приготовления и испытания катализаторов прежних работавших и новых, неработающих, ~~катализаторов~~ были одни и те же лица.

### 2. Дефект испытательной установки.

2. Не было дефектов в основных агрегатах установки так как тщательная проверка подтвердила ее полную исправность. В частности была проверена исправность электропечи. Вместо реакционных трубок в вертикально расположенные каналы были установлены термометры. Реостатом был отрегулирован медленный подъем температуры и начиная с  $18^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  через каждые 10 минут отмечались показания по всем пяти шкалам термометров. Опыт дал согласующиеся результаты (отклонения  $\pm 3^\circ$ ) и установил, что местных перегревов в электропечи нет.

### 3. Реактивы.

3. Были проверены употребляемые реактивы и препараты на их химическую чистоту. Например проверялось содержание S в дважды дистиллированной воде и перегнанная  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  а также  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Заново установлены титры раство-



ров кон 0,025 N и HCl 0,025 N и т.д.

#### 4. Реометры.

4. Перекалиброваны реометры и капилляры заменены на более улучшенные.

#### 5. Подводка газа.

5. Заменены газонесущие резиновые шланги, буфера для фильтрации газа, а также ссылки с  $K_2Fe(CN)_6$ .

6. Опытами ЛДХТ в 1945 году установлена возможность образования органических сернистых соединений при пропускании газа над обработанной массой для сухой очистки от сероводорода. Поэтому были заменены колонки сухой сероочистки свежей газоочистной массой и после них поставлена Рв-бумажка и промывалка с содовым раствором.

Проведенная генеральная ревизия и переоборудование установки по всем перечисленным вопросам показала полную безупречность системы и достаточную квалифицированность обслуживающего персонала.

Была подвергнута экспериментальной проверке зависимость потерявшего активность некового катализатора от содержания в нем абсолютной влаги; режима сушки; разных способов формовки, объемной скорости, механической прочности, крупности кусочков, катализатора, объемного веса и т.д. Хорошая сходимость параллельных определений работы катализатора одновременно в двух печах подтвердили факт дезактивации века. Связано ли явление дезактивации только с фактором времени или же здесь имело место вредное влияние вымывания растворимых солей и щелочей или следствие низких температур - этот вопрос остается невыясненным.



Деактивация ката БЭЗ была вполне доказана дальнейшими исследованиями был также решен вопрос: какими способами можно вернуть активность ката БЭЗ, т.е. решен вопрос о воспроизведении активно катализатора из потерявшего активность, в результате длительного хранения, ката БЭЗ.

Ката БЭЗ более года хранился в мешках в деревянном ящике под открытым небом во дворе ЛИНТ. В дождливую погоду он вымывался от легкорастворимых солей и в частности от сульфатов, в зимние морозы он смерзался в сплошную глыбу. Таким способом хранения, ката БЭЗ был приближен к условиям в которых находятся болотные железные руды в естественном состоянии, а они, как известно являются исходным материалом приготовления железных катализаторов-абсорбентов.

Один из первых катализаторов-абсорбентов очищающим водяной газ от органической серы при  $T^{200}$  был описан в патенте *Studien und Verwertungs GmbH*. Этот катализатор был приготовлен из смеси карбонатов щелочных металлов и окиси железа.

Подобный же катализатор-абсорбент описан в англ. патенте В 452417, который состоял из окиси железа с примесью более 10% углекислых солей, работавший при температуре 200-230°C.

Наш отечественный катализатор-абсорбент был разработан и испытан работниками ВНИИ Косолаповым и Ишико. По их рецепту в состав катализатора кроме болотной руды и некоторых др. компонентов входила также и сода.

По данным завода Руланд (Германия) на установках тонкой сероочистки в качестве очистной массы при-



меняется смесь лаутамассы с кальцинированной содой. Почти на всех заводах ИХТ в Германии применялся этот катализатор-абсорбент под маркой ГМ-50.

Таким образом, в состав всех известных нам катализаторов - абсорбентов входят щелочные добавки.

По аналогии с методикой приготовления перечисленных выше катализаторов мы пришли к выводу, что потерявший активность кек БЭЗ, для восстановления активности, нуждается в щелочных добавках. Эти соображения, как увидим из дальнейшего, получили экспериментальное подтверждение.

Из изложенного вытекает, что кек БЭЗ имел все данные для того, чтобы стать в первый ряд среди лучших катализаторов-абсорбентов и в этом смысле выводы, сделанные в отчетах ОИХТ за 1944-1945 г.г. не нуждаются в изменениях. Однако необходимо сделать дополнение, что это касается свежеполучаемого кека БЭЗ и характеристику кека БЭЗ нужно наделить новыми чертами касающимися я изменений, которые происходят в процессе его хранения.

### 32. Исследование керовых катализаторов, приготовленных из потерявшего активность кека.

#### 321 Испытание катализатора № 40, приготовленного из кека БЭЗ обычным способом.

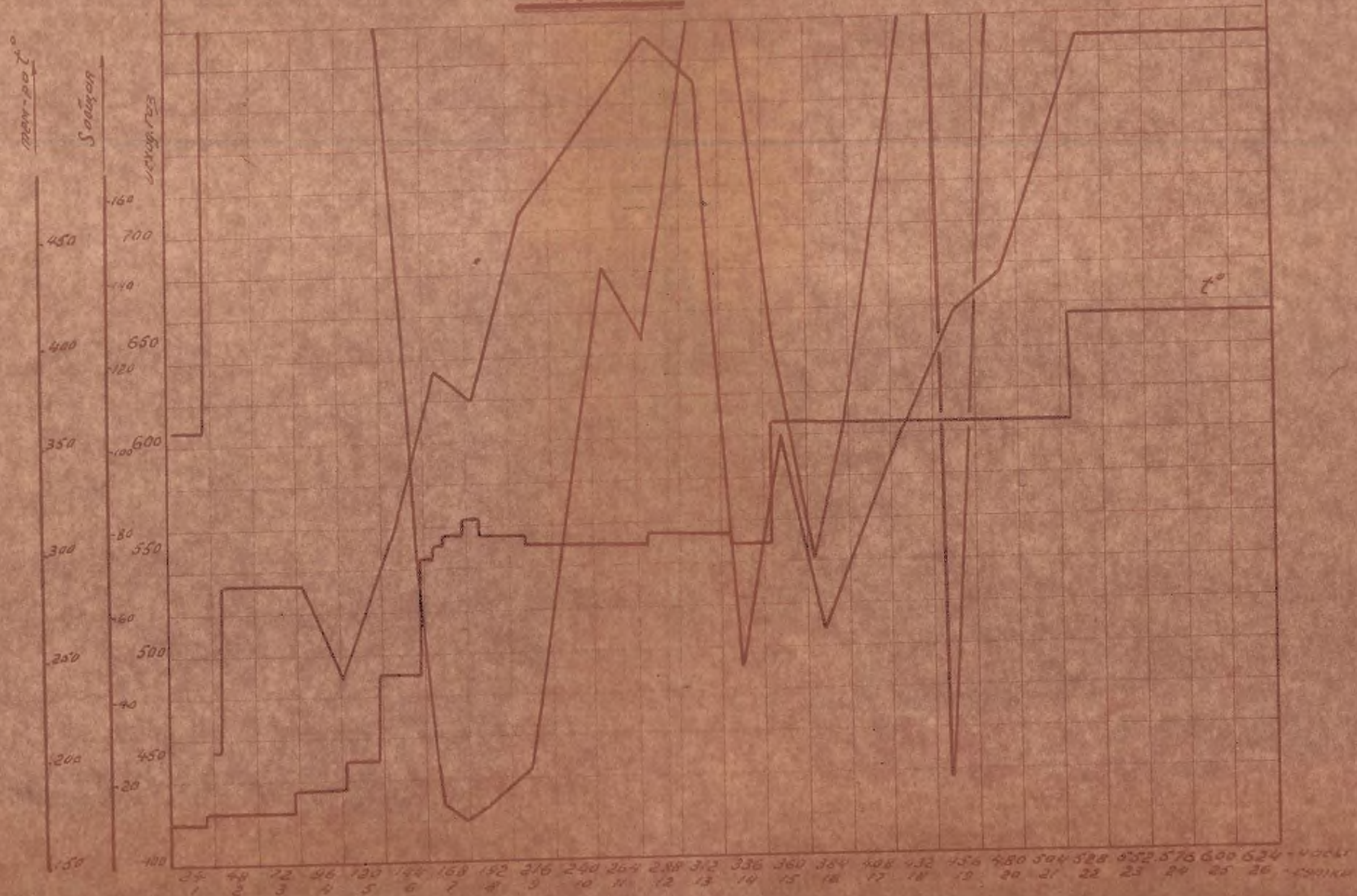
Первым катализатором из кека БЭЗ, испытанным в 1946 году, был катализатор № 40. Исходный материал, взятый для опыта, отличался от прежних образцов способом хранения. Если прежний, свежеполученный кек представлял из себя рыхлую влажную массу, то теперь куски кека приходилось вырубать из смерзшейся глыбы из ящика в дворе лаборато-



20-1

Катализатор №40-некальций приготовленный обычным способом.

Рис. №321





рии. Последующие стадии приготовления катализатора оставлены прежними. Заготовка просушивалась в течении 3-5 дней до воздушно-сухого состояния. После сушки не измельчалась, растиралась в ступке и просеивалась через частое сито. Добавлялась вода до состояния пригодного для формовки. Паста формовалась в виде колбасок путем продавливания через воронку. Колбаски подсушивались немного на воздухе, после чего резались на кусочки, высота которых была равна диаметру, а затем окончательно высушивались в сушильном шкафу при температуре  $110-120^{\circ}\text{C}$ . Начальный диаметр колбасок после формовки равнялся 4 мм и сокращался при просушке, благодаря усадке до 3-х мм.

Катализатор В 40 испытывался в вертикальной стеклянной трубке диаметром 8-9 мм в течении 611 часов. Об'ем  $15\text{ см}^3$  Об'емный вес 0,64. Высота слоя до загрузки 280мм, а после выгрузки - 210, т.е. усадка составила 70 мм (25%). Катализатор испытывался в интервале температур от  $165$  до  $400^{\circ}$ . Газ проходил по 7 литров в час с об'емной скоростью 466.

На диаграмме В 321 представлена работа катализатора за весь период его испытания. По оси абсцисс отложено время, а по оси ординат - содержание серы в водяном газе до и после очистки, а также температура.

Как видно из диаграммы первые признаки активности катализатор начал проявлять только на 143 часу работы при  $290^{\circ}$  ( $10-20\text{ мг/м}^3$ ). Только в течении  $\sim 50$  часов при  $T^{\circ}$   $290-300^{\circ}\text{C}$  пропуск  $S$  не превышал 20 мг, а затем, несмотря на систематический под'ем температуры, пропуск нарастал до размера содержавшегося в исходном газе.



322 Испытание кековых катализаторов, приготовленных с заданным количеством абсолютной влаги.

Для исследования вопроса возможности влияния содержания абсолютной влаги на активность кекового катализатора были приготовлены по числу реакционных трубок 1-й печи четыре образца кекового катализатора. Эти катализаторы одновременно испытывались в продолжении 111 часов в интервале температур от  $165^{\circ}$  до  $230^{\circ}\text{C}$ .

Катализатор № 42 приготовлен из исходной массы без обработок. Оттаявший и подоушенный при комнатной температуре кеок сразу же отформовывался через катализаторный пресс без добавок воды.

Кеок, предназначенный для приготовления трех остальных катализаторов, просушивался пять суток до воздушно-сухого состояния, размельчался в ступке и просеивался. Далее с соблюдением правил отбора средних проб брались две десятиграммовые навески в бюксы и определялась лабораторная влага в кеке.

Катализатор № 43 - приготовлен с минимальным содержанием воды. Нижним пределом содержания влаги, при котором масса только начинала приобретать способность формоваться было 60%  $\text{H}_2\text{O}$  к воздушно-сухому кеку или 39,7% к смеси кеок+влага.

Катализатор № 44 приготовлен с 70% содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  к в/сухому кеку или 42% к смеси кеок+вода.

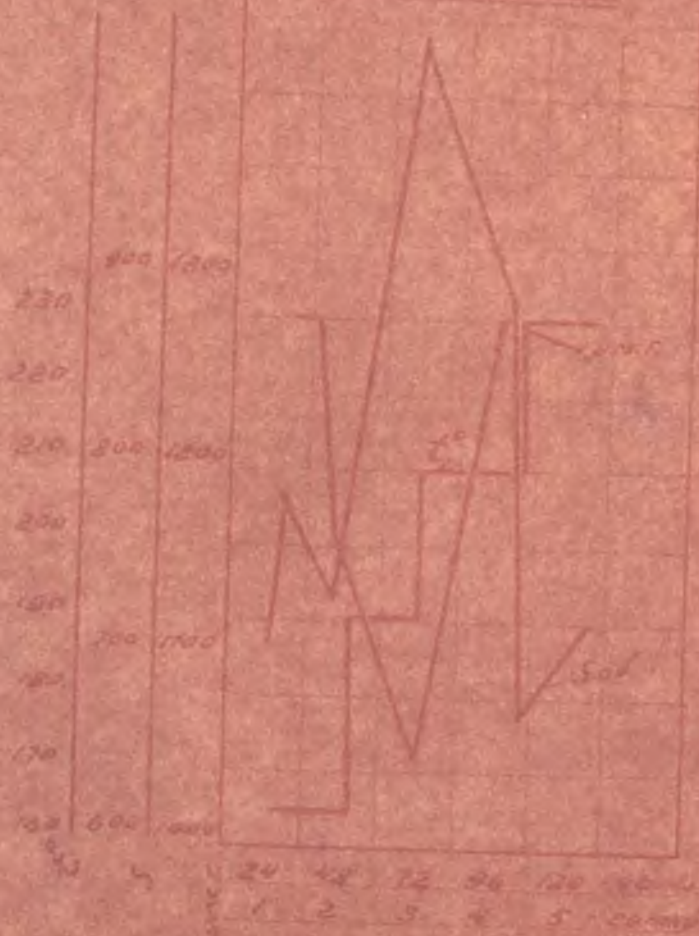
Катализатор № 45 - приготовлен с максимальным содержанием влаги. Верхний предел содержания  $\text{H}_2\text{O}$  к воздушно-сухому кеку составил 80% или 47,5% к смеси кеок + вода.

Основные показатели условий работы этих четырех ката-



Капительный № 43  
из 7-го БЗЗ строения  
ком. сохранился б/д.

Рис. № 322<sup>а</sup>







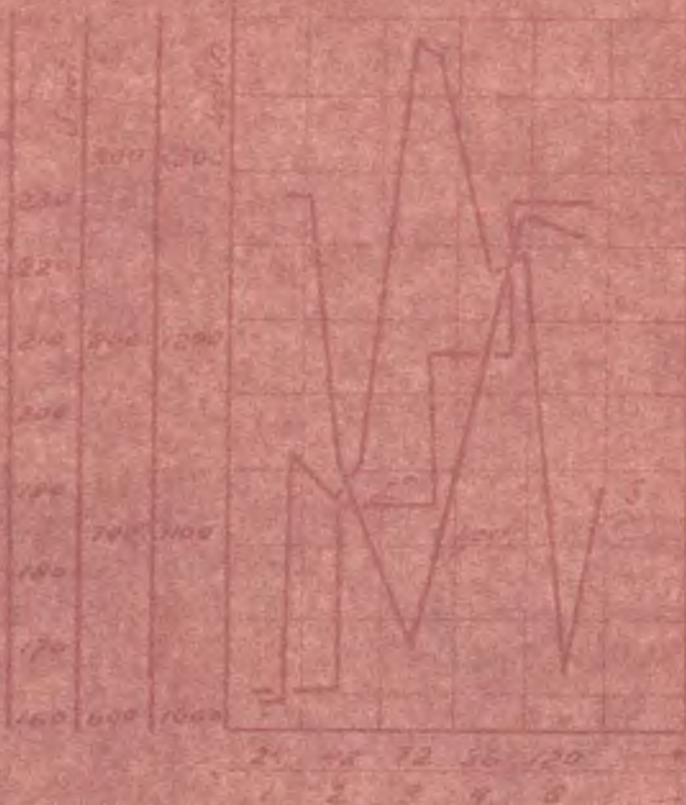
Нейтролизатор № 445  
из кока БЗЗ со своим  
содержанием влаги.

Рис. № 322.



Капсулятоид № 42  
изучающего типа  
635 с/з о/б/с/т/а/т/а/т/а

Рис. № 322<sup>а</sup>







24 48 72 96 120 - часы  
1 2 3 4 5 - дни

Материал № 45  
из кена БЗЗ с максимальным  
содержанием БрОи.

Рис. № 322.



лизаторов приведены в таблице № 322.

Таблица № 322

	Един. измер.	К-р № 42	К-р № 43	К-р № 44	К-р № 45
Содержание $H_2O$ в возд. сухому газу			60	70	80
Содержание $H_2O$ в смеси вода + газ	в %		39,7	43,2	47,5
Ø реакц. трубок	мм	8-9	8-9	8-9	8-9
Объем	см <sup>3</sup>	25	25	25	25
Вес	гр.	15,60	22,45	21,43	22,39
Объемный вес		0,62	0,89	0,86	0,88
Мех. прочность на истираемость	%	9,5	10,2	11,0	6,7
Высота слоя до загрузки	мм	410	408	350	370
"- после загрузки	мм	335	328	280	315
Усадка <del>после</del>	мм	75	80	70	55

Объемная скорость для всех четырех реакционных трубок по 280. Газ поступал по 7 литров в час.

Работа каждого катализатора в отдельности представлена на диаграммах (см. рис. № 322-а, 322-б, 322-в, 322-г).

Для сопоставления результатов очистки всех четырех катализаторов приводим сводную таблицу средних проскоков  $S_{\text{общ}}$ , взятых без учета фактора времени, но с разбивкой на температурные интервалы. В таблице приведены минимальные и максимальные проскоки серы при соответствующем температурном режиме.



Таблица № 322-А.

№	Продукт	Сор.	в мг/м <sup>3</sup> газа при температурах:			
			150-170°C	190-200°C	210-220°C	230°C
42	в иск. газе		1288	1097	1284	1284
	в очищ. газе		617-742	720-971	846-960	628-857
	% очистки		52-42	34-11	35-25	51-33
43	в иск. газе		1288	1097	1284	1284
	в очищ. газе		708-788	781-1028	891-983	662-720
	% очистки		45-39	34-6	30-23	49-44
44	в иск. газе		1288	1097	1284	1284
	в очищ. газе		674-788	685-891	880-902	662-925
	% очистки		48-39	38-30	32-29	49-28
45	в иск. газе		1288	1097	1284	1284
	в очищ. газе		594-594	491-591	777-800	480-597
	% очистки		54-54	58-36	41-39	62-47

При приводимой таблицы видно, что равное содержание влаги в катализаторах не оказало влияния на их активность. Все четыре катализатора оказались одинаково неактивными.

### 323. Повторные испытания нековых катализаторов в более широком интервале температур.

С целью проверки результатов описанного выше опыта в несколько ином аспекте (разные места хранения нека) и в более широком интервале температур от 150° до 400°C проведены испытания катализаторов № 46, 47, 48 и 49.



Катализатор № 46. Кек взят из помещения ресиверной. В смысле температурных условий он мало отличается от кекса хранящегося в ящике под открытым небом во дворе ЛИИТ. Но на этот кек не могли сказаться влияние атмосферных осадков и связанное с этим явление вымывания растворимых солей (сульфатов). Катализатор приготовлялся обычным способом (см. приготовление катализатора № 40) и формовался через воронку.

Катализатор № 47. Кек взят из ящика во дворе ЛИИТ. Способ приготовления аналогичный способу приготовления катализатора № 46. Отформован также через воронку.

Катализатор № 48. Исходная масса такая же, что катализатора № 47. Кек 6 раз промывался горячей водой. Полнота промывки проверялась Валле. Отсосанная на воронке масса отформована через катализаторный пресс.

Катализатор № 49. Отличается от катализатора № 47 только способом формовки: отформован через катализаторный пресс.

Указанные катализаторы загружались в вертикальные стеклянные трубы диаметром 8-9 мм и испытывались в течение 624 часов. Газ пропускался с объемной скоростью 280 (по 7 литров в час). В трубы загружались по 25 см<sup>3</sup> катализатора.

До под'ема температуры выше 250°С ни один из катализаторов не очищал водяной газ от S более чем на 5%, если не считать эпизодической активизации к-ра № 46, который еще при температуре 150° на первом часу работы очищал газ до 87% (возможно такой случай является ошибкой анализа).



При температуре выше  $250^{\circ}$  все катализаторы несколько улучшили свои очистные свойства и при  $T^{\circ} 280-260^{\circ}$  очистки газ от серы от 58 до 89%. Наибольший взлет активизации всех четырех катализаторов падает на температурный интервал от  $290$  до  $300^{\circ}\text{C}$  (от 93 до 95% очистки).

Таблица № 323.

Динамика очистных свойств катализаторов № 46, 47, 48 и 49.

№	Очистка от водяного газа в % при температур.									
к-ров	150°	170°	190°	240°	290°	300°	320°	340°	360°	380°
	160°	180°	200°	250°	300°	320°	340°	360°	380°	400°
46	87	43	38	58	94		90			57
47	23	49	40	58	93	88	87	81	87	
48	59	30	39	89	95	66	82	50	68	
49	13	50	34	76	95	62	90	59	51	

Как видно из таблицы и диаграмм № 323-а, б, в, г испытание подтвердило предыдущий опыт. Все испытанные катализаторы оказались равноценно неактивными.

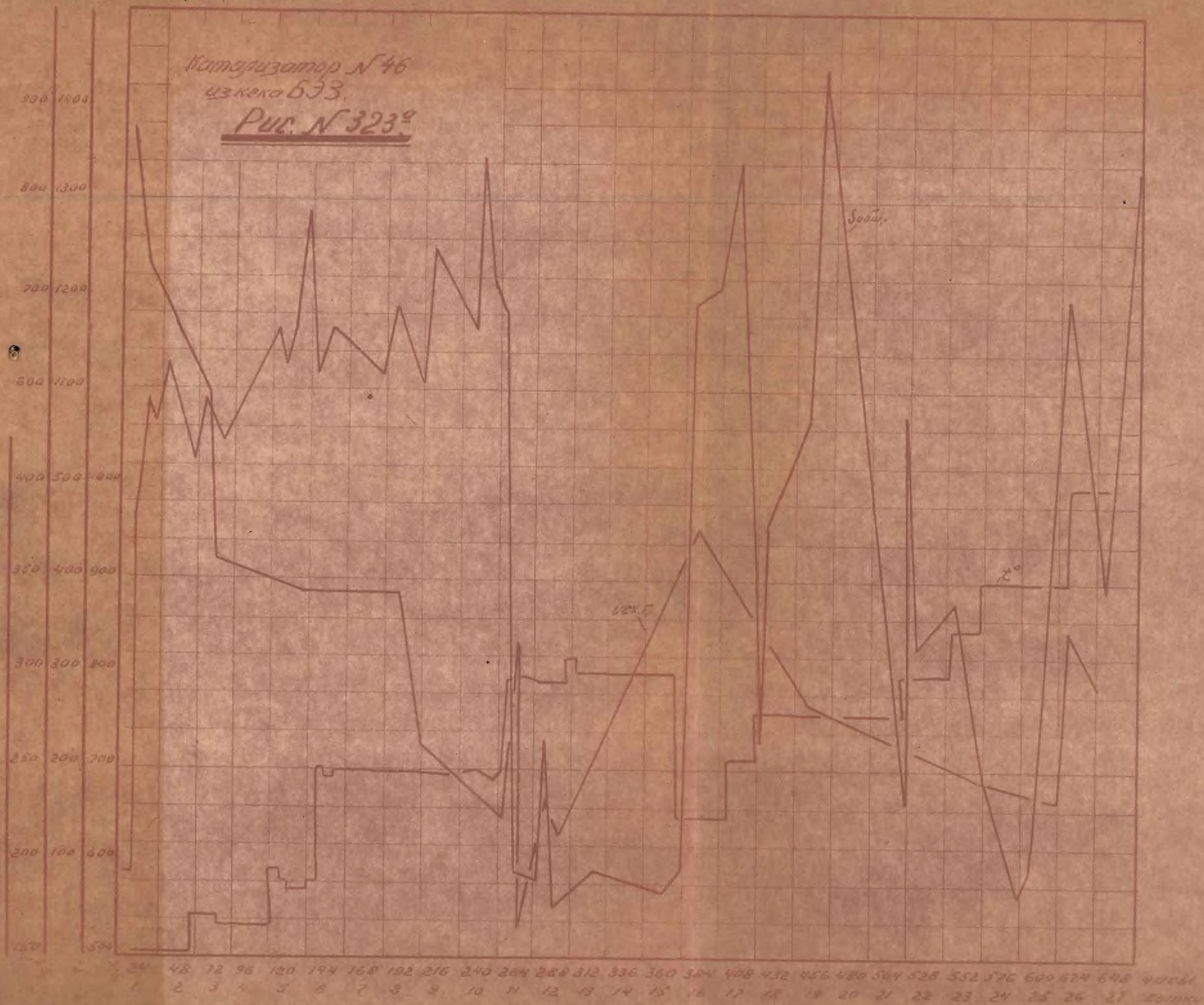
#### 324. Опыт с катализаторами приготовленными в разном режиме просушки.

Описанные выше опыты не вскрыли причин дезактивации катализатора, но лишь подтвердили самый факт. Поводом для постановки настоящего опыта явилось наблюдение за внешним изменением катализатора при ускоренной просушке. Так как опыты производились в весенние месяцы, то по мере оттаивания катализатора, при чем края тары, в которой они хранились, были окаймлены слоем бледнозеленого мохообразного налета. Качественно было установлено, что это соединение является сульфатом никеля. Подобный налет в большом количестве выступал всякий раз, когда вместо обычной медленной просушки при комнатной тем-



26-1

Катодизатор №46  
из кема 633.  
Рис. №323<sup>а</sup>

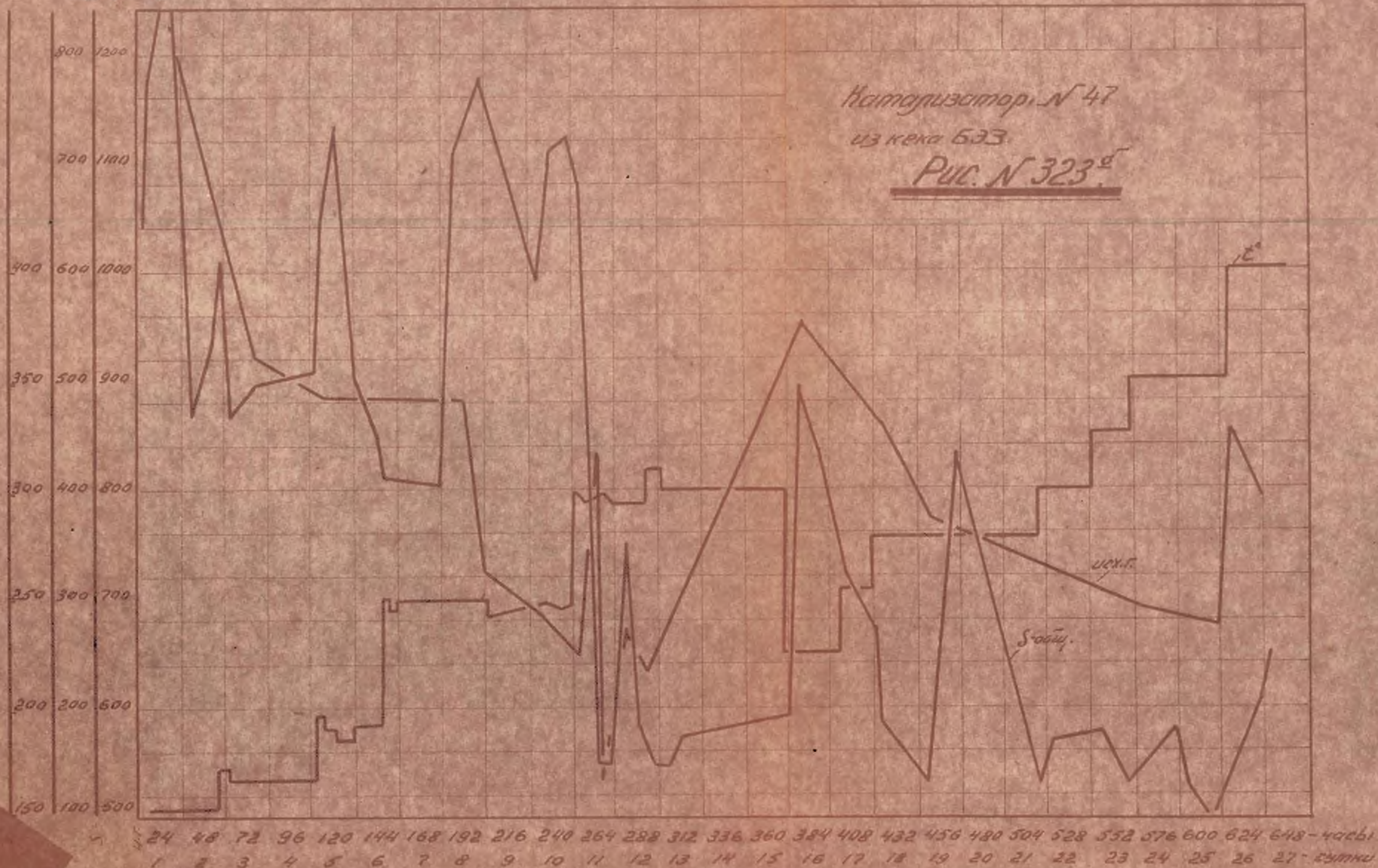




26-2

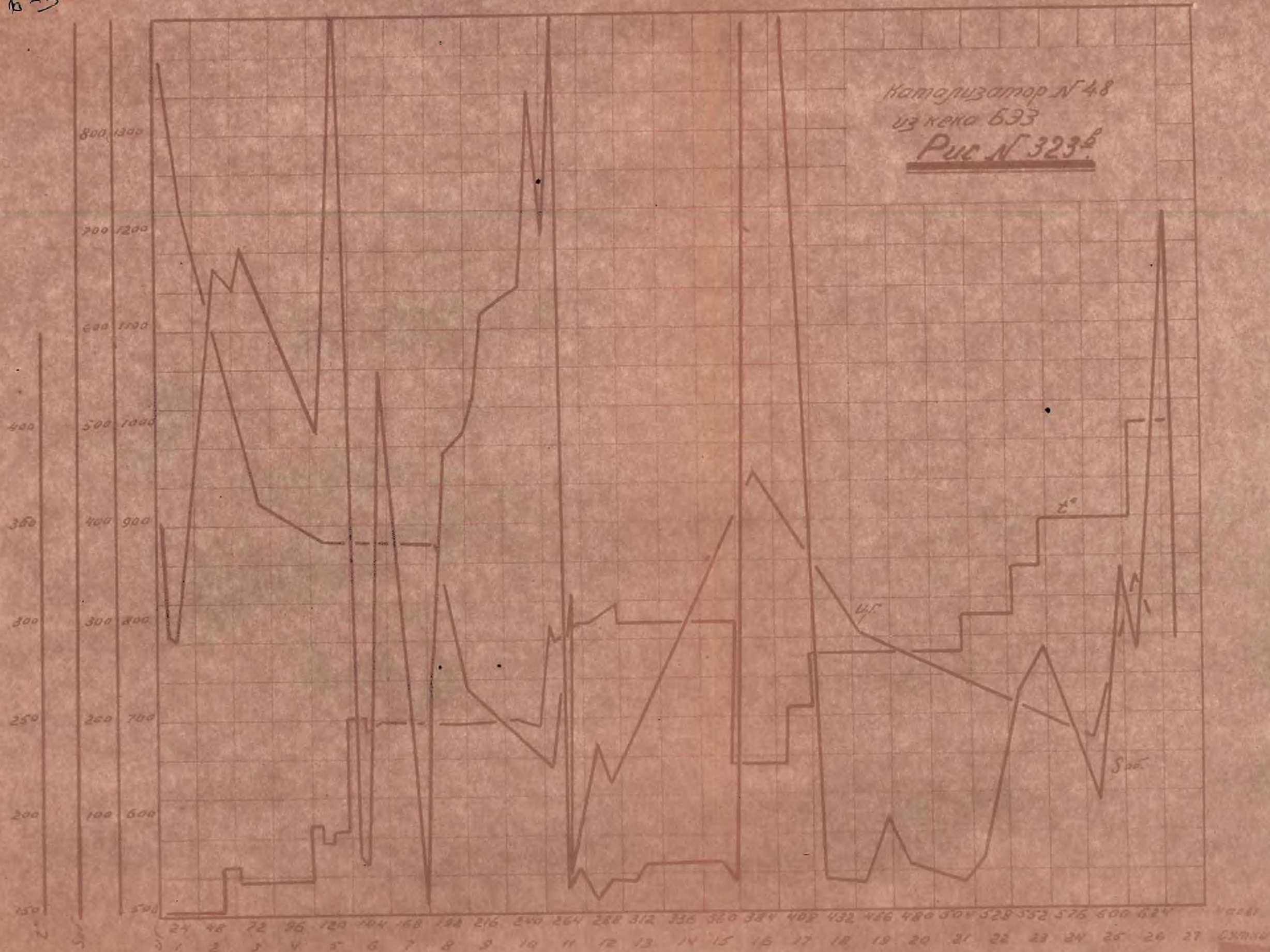
Намагнизатор. № 47

из кема 633.

Рис. № 323<sup>д</sup>



26-3



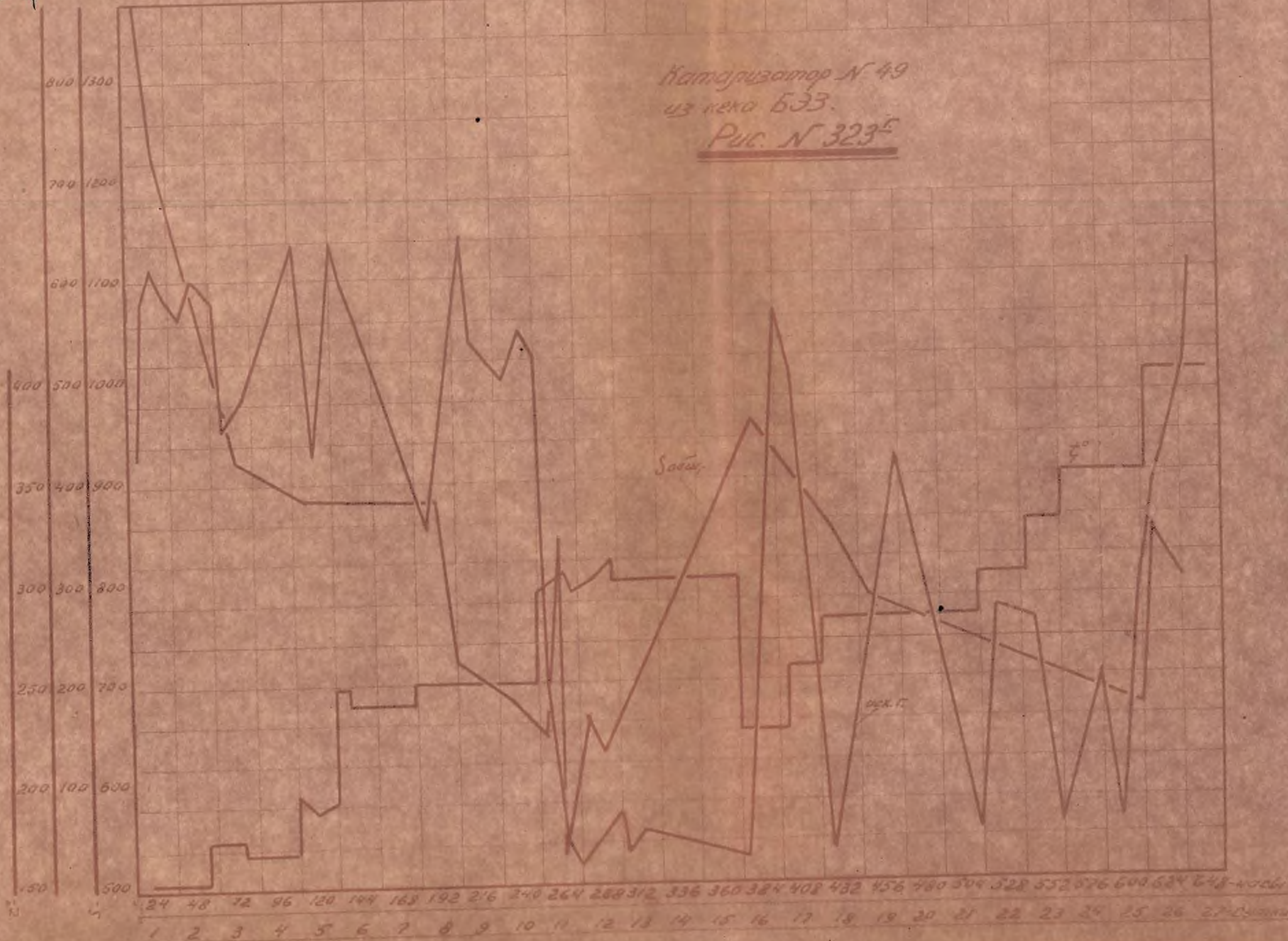


26-4

Намеченого № 49

из кема БЗЗ.

Рис. № 323<sup>с</sup>





пературе кек просушивался на батарее парового отопления.

Для выяснения вопроса не обусловлены ли какой-либо зависимостью каталитическая активность кек от режима сушки были приготовлены три катализатора.

Из ящика со двора ЛИТТ были взяты две пробы. Одна была поставлена на батарею парового отопления для ускоренной просушки ( $T^{\circ} 60-70^{\circ}$ ); другая оставлена на лабораторном столе ( $T^{\circ} 18-20^{\circ}C$ ) для медленной сушки при комнатной температуре.

Через день оказалось, что кек в сосуде постаревшем на батарее сморщивался и сверху был покрыт налетом бледно-зеленого цвета. Вторая проба кек стоявшая на столе комнаты превратилась в жидкую массу с кусочками нерастворившего кек сверху покрытую водой. Вода была слита и кек продолжал просушиваться. Вода сливалась несколько раз по мере оттаивания кек. Через три суток кек был равномерным слоем разложен на стекло и досушен до воздушно-сухого состояния.

Катализаторы готовились следующим способом:

Катализатор № 50 - кек ускоренной просушки, с добавкой воды до степени наиболее благоприятной для формовки через катализаторный пресс.

Катализатор № 51 - кек медленной сушки при комнатной температуре. Промывался горячей водой до прекращения реакции на 564. Масса отсасывалась на воронке Бухнера до степени пригодной для формовки через катализаторный пресс.

Катализатор № 52 - исходный материал тот же, что и к-ра № 51, но без отмывки горячей водой от сульфатов.

Все три катализатора были загружены в реакционные



трубки Ø 8-9 мм по 25 см<sup>3</sup> и одновременно испытывались при температурах: 155°, 170°, 176°, 180° и 200°C. Катализаторы как это видно из приводимой ниже таблицы неактивны. Подобно катализатору № 48, отмытому горячей водой от сульфатов, катализатор № 51 также отмытый от сульфатов обладает несколько лучшими очистными свойствами уже при 170-180°C (в-р № 48 начиная с 240°C).

№ катализаторов.	Очистка водяного газа от <i>S<sub>2</sub></i> в % при температурах:		
	155°	170-180	200°
50	63	50	16
51	44	89	85
52	55	79	68

Катализатор № 50 - при больших температурах показал убывающую активность. Ввиду неактивности катализаторы сняты на 101 часу работы.

### 325 Исследование зависимости между неактивностью нежелезистого катализатора и способами его формовки при заданных содержаниях абсолютной влаги.

В приготовлении активных катализаторов способы формовки занимают одно из важных мест. В 1944 году из одной и той же железистой массы (см. отч. ЛИХТ 1944 г. стр. 53-54) нами были приготовлены неработающие катализаторы (напр. № 2) в виде прессованных таблеток обладавших большим об'емным весом и ряд активных катализаторов отформованных через пресс под небольшим давлением и через воронку. Об'емный вес катализаторов находится в прямой связи со способами формовки и содержанием в формовочной пасте абсолютной влаги.

В ряде испытанных в текущем году катализаторов из



неактивного кока В83 мы определяли об'емные веса, приведенные в таблице № 325.

Таблица № 325.

Об'емные веса катализаторов.

К-р	№	40	42	43	44	45	46	47	48	49
О-В		0,64	0,62	0,89	0,86	0,88	0,68	0,58	0,62	0,64

Из этого перечня выпадают катализаторы обладающие об'емными весами от 0,70 до 0,86.

Мы поставили перед собой задачу приготовить ряд катализаторов с об'емными весами от 0,70 до 0,90 разным способом отформованные и при разных заданных к-вах абсолютной влаги и испытать их активность.

Из ряда приготовленных катализаторов (двенадцати) наименее подходящими в условиях задачи подошли следующие:

Катализатор № 65 с об'емным весом - 0,82. Приготовлен с 48%  $H_2O$  (в смеси кок+ $H_2O$ ) - отформован через каталит. пресс

Катализатор № 66 с об'емным весом - 0,86. Та же масса отформована через воронку.

Катализатор № 67 с об'емным весом - 0,71. Приготовлен с 51,5%  $H_2O$  (в смеси кок +  $H_2O$ ). Отформован через пресс.

Катализатор № 68 с об'емным весом - 0,78. Та же масс. Отформована через воронку.

Все четыре катализатора испытывались одновременно в течении 614 часов в интервале температур от 150 до 350°C.

Их характеристика приведена в таблице № 325-А.



Таблица В 325-А.

	К-р В 65	К-р В 66	К-р В 67	К-р В 68
Об'ем в см <sup>3</sup>	25	25	25	25
Вес в гр.	20,5	21,4	17,9	19,5
Высота слоя до загрузки в мм	415	385	400	420
" - после разгрузки "	265	260	280	285
Усадка "	150	125	120	135
Ø р/трубы в мм	8-9	8-9	8-9	8-9

Первые 330 часов от начала работ, несмотря на периодический под'ем температуры к-ры работали одинаково неактивно и не очищали водяной газ от  $S_{обш}$  выше 66%. Во всех четырех случаях средний проскок  $S_{обш}$  составлял 600 мг/м<sup>3</sup> при содержании  $S_{исх}$  в исх. газе - 1270. И только при повышении температуры до 240° проскоки  $S_{обш}$  снизились до 137 мг/м<sup>3</sup>. Начиная с 465 часа при T° 300-310 проскоки  $S_{обш}$  снизились до 21 мг/м<sup>3</sup>. Но уже на 588 часу катализаторы вновь стали допускать проскоки равные содержанию  $S_{исх}$  в исходном газе.

Таким образом, равнине способны фермовки при заданных к-вах абсолютной влаги и заданных об'емных весах (от 0,80 до 0,90) не оказывают влияния на очистные свойства катализаторов.

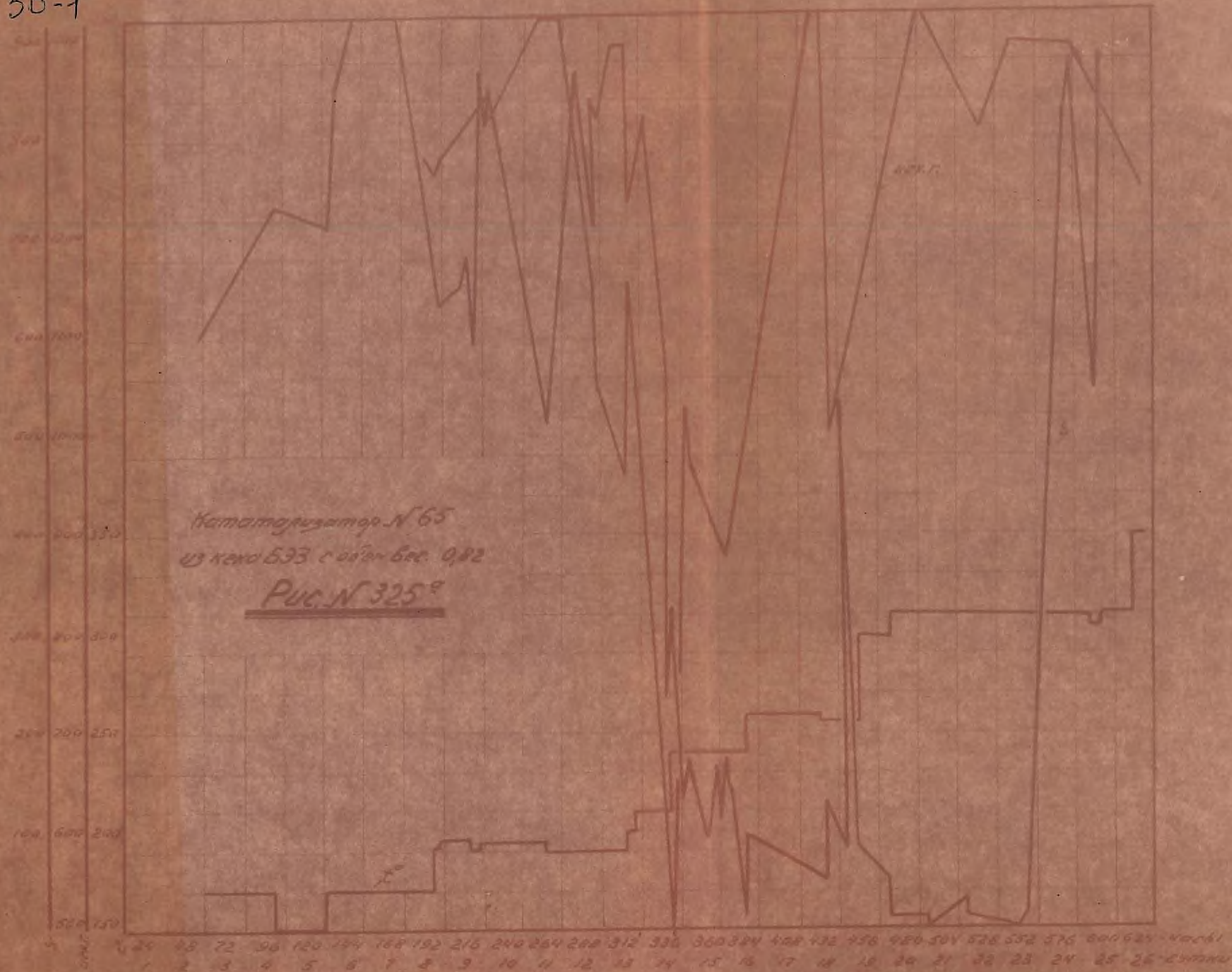
Результаты испытаний представлены на рис. 325-а, 325-б, 325-в и 325-г.

### 326. Катализаторы из дезактивированного нека БЭЗ, раздробленные на кусочки различной крупности.

Как правило колбаски катализаторов до просушки в сушильном шкафу режутся на кусочки высота которых равна диаметру  $\approx 4$  мм. В результате усадки после просушки их

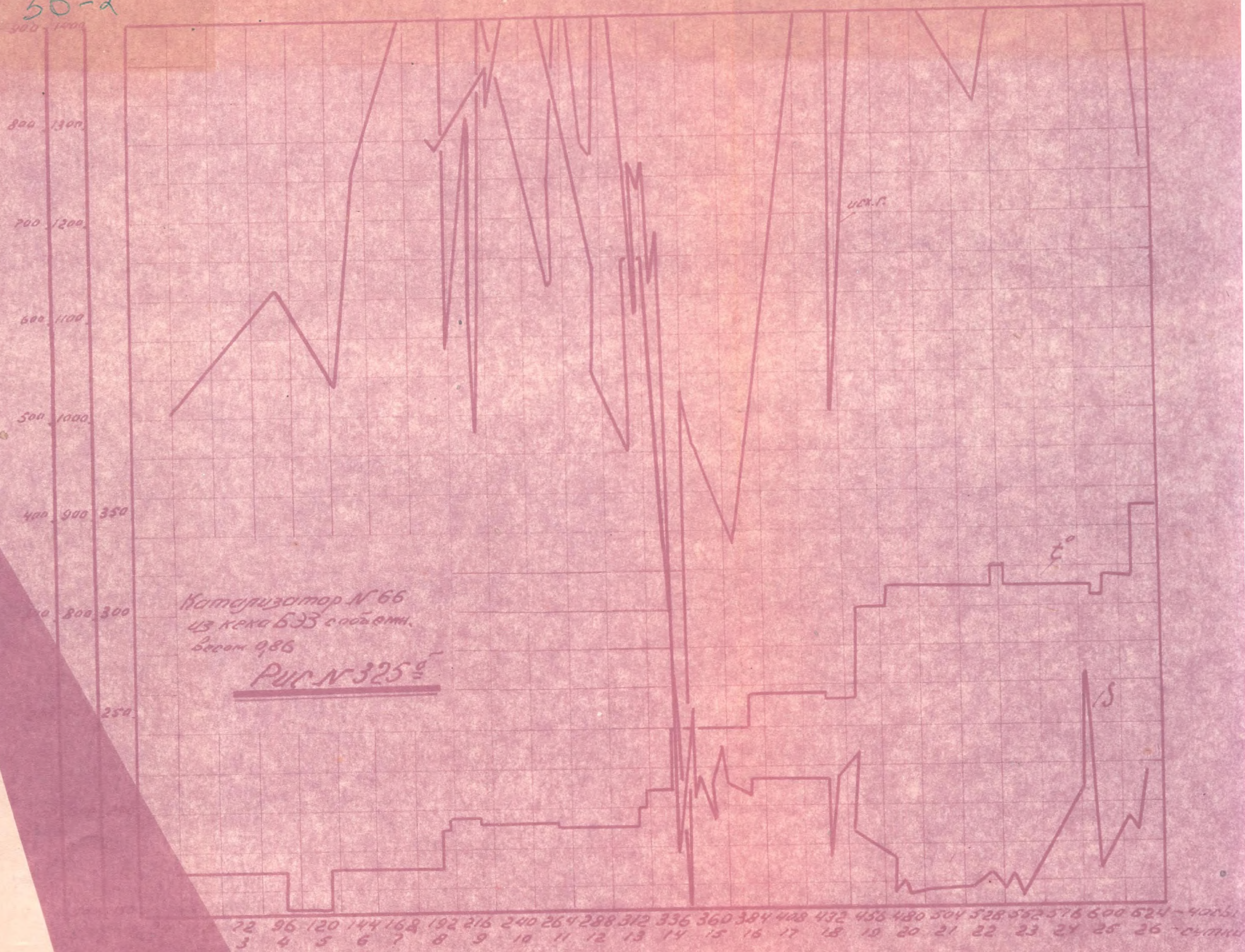


30-1



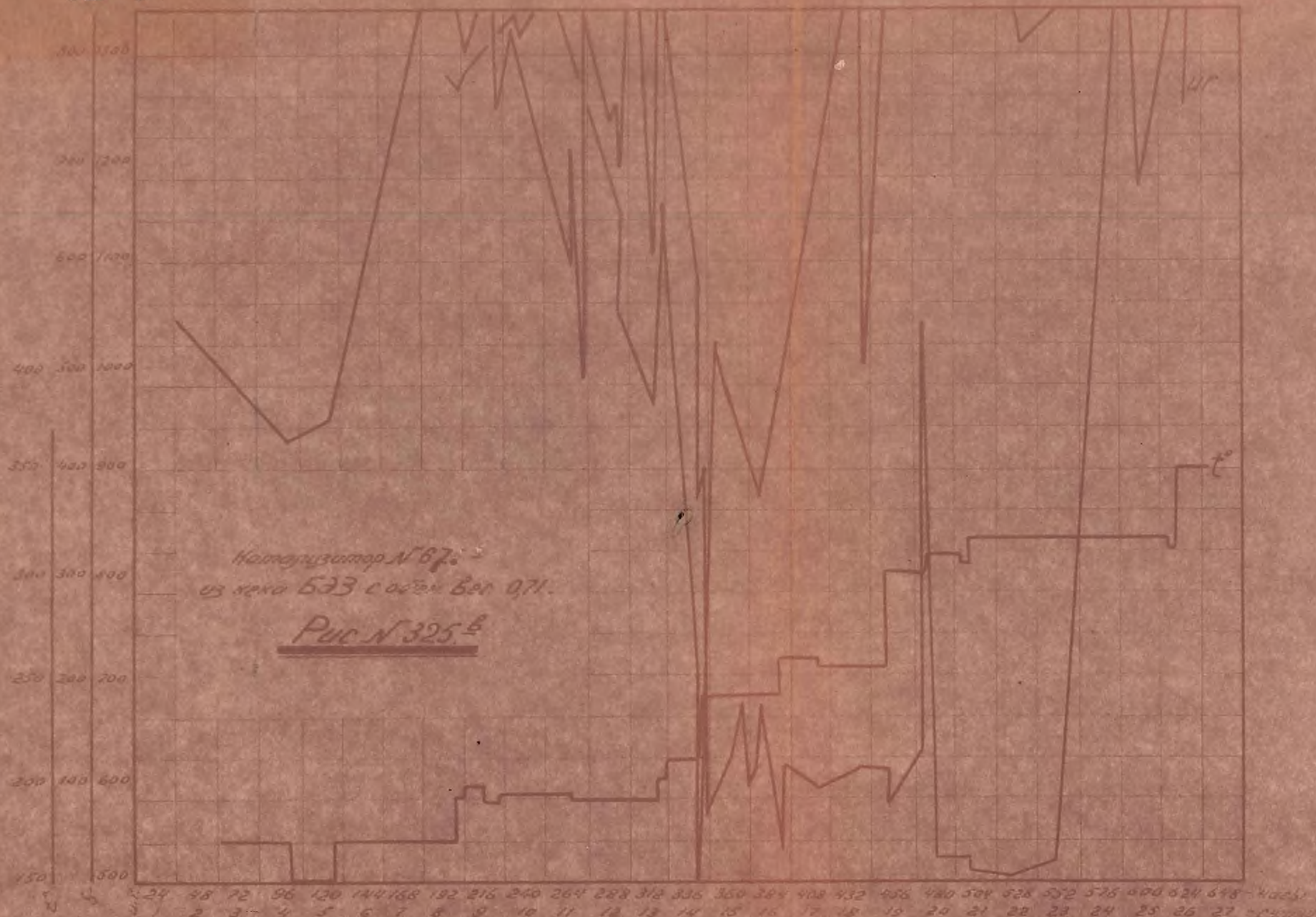


30-2



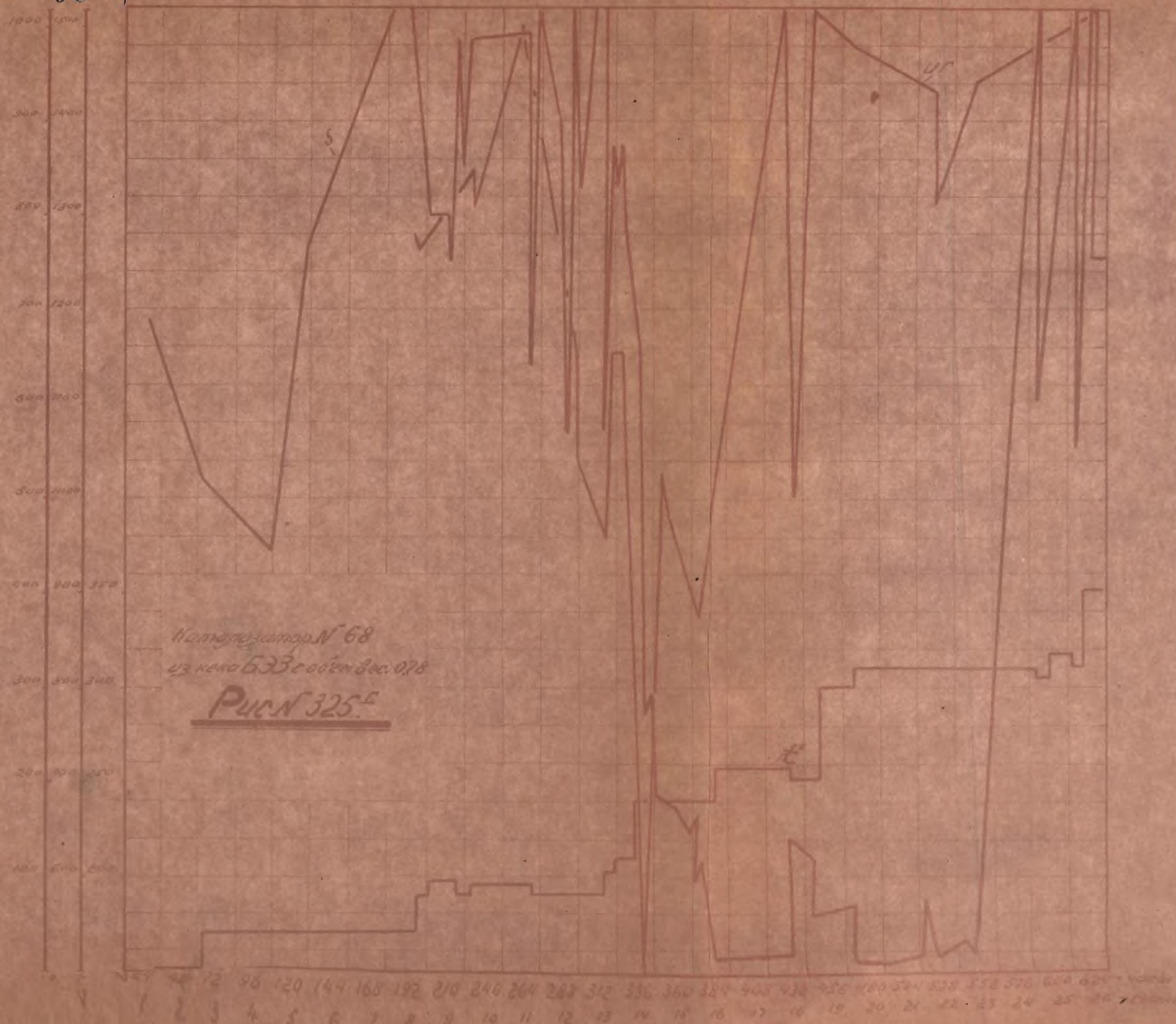


3D-3





80-4





размеры соответственно уменьшаются до 3 мм.

Просеянные через два сита кусочки достигают еще более одинаковой крупности.

Этот своеобразный "стандарт" был подвергнут экспериментальной проверке: не находится ли в зависимости каталитическая неактивность от величины кусочков катализатора.

Для исследования этого вопроса в две стеклянные реакционные трубки диаметром 30 мм загружен катализатор приготовленный обычным способом за исключением дробления.

К-р № 98 - раздроблен на кусочки  $\approx 3$  мм

К-р № 99 - раздроблен на кусочки более крупных размеров: по диаметру 5 мм и высоте от 5 до 7 мм. Оба катализатора испытанные при температуре  $180^{\circ}\text{C}$  вели себя одинаково.

Время начала работ  
К-ра (в часах).

П р о б о в

	К-р № 98	К-р № 99
2	282	274
4	205	285
17	1142	1231
26	1325	1302

Таким образом величина кусочков неактивного катализатора не влияет на активность катализатора.

### 327 Влияние объемной скорости на активность катализаторов.

Во всех описанных выше опытах мы придерживались объемной скорости 280. В редких случаях, за отсутствием реакционных трубок  $\varnothing 10$  мм, нам приходилось уклоняться от принятого "стандарта" и загружать трубки вместо  $25\text{ см}^3$  всего  $15\text{ см}^3$ , т.е. увеличивать объемную скорость до 466.



Нужно заметить, что об'емные скорости такого порядка в раз больше об'емных скоростей нековых печей лабораторной установки синтеза и ~67 раз больше чем на печах полувыводской установки.

И хотя испытания катализаторов - абсорбентов на лабораторной установке сероочистки в 1944-1945 г.г. проходили преимущественно с об'емными скоростями 280 и 240 мы все же постарались опыт с целью установления зависимости между равными об'емными скоростями и каталитической активностью прошедшего стадию дезактивации кат. БЗЗ.

Катализатор № 85 приготовленный обычным способом загружен в реакционные трубки в следующих об'емах:

85-а в I-ю р/трубку	25 см <sup>3</sup>	что соответствует	0.С. 280
85-б во II-ю	" 35 "	"	" 200
85-в в III-ю	" 47 "	"	" 150
85-г в IV-ю	" 70 "	"	" 100

Все четыре трубки испытывались одновременно, при чем II-я и III-я были сняты по достижению температуры 200°C и заменены катализатором № 89 (с литерами а и б соответственно месту в блочной печи).

К-р № 89 (приготовленный обычным способом, как и к-р № 85) загружен:

89-б во II-ю трубку	25 см <sup>3</sup>	что соответствует	0.С. = 280
89-в в III-ю	" 100 см <sup>3</sup>	"	" 70

Стаж работы катализаторов:

85-а	- 406 часов	89-б	- 329 часов
85-б	- 77 часов	89-в	- 329 часов
85-в	- 77 часов		
85-г	- 406 часов		



Испытания показали, что катализаторы неактивны. Ни один из них не оказался способным очищать газ даже при 20-30 мг/м<sup>3</sup>. Однако из рисунков № 327 видно, что очистные свойства испытываемых катализаторов возрастают с уменьшением объемных скоростей.

Наиболее наглядно это сказалось на работе катализаторов № 89-б с ОС 280 и 89-в с ОС 70.

При 1625 мг S/м<sup>3</sup> в исходном газе к-р № 89 в первые пять часов работы очищал газ до 800-900 мг S/м<sup>3</sup>, тогда как при той же температуре (177°C) к-р 89-в уже очищал до 150-180 мг/м<sup>3</sup>.

Примерно в таком соотношении проявляли свои каталитические свойства катализаторы 89-б-89-в до 160-го часа работы (T° 245°). Затем работа к-ра № 89-б резко улучшается и проскоки  $S_{обш}$  падают до 40-150 мг/м<sup>3</sup> т.е. до к-ва мг S допустимых к-ром 89-в.

В течении 140 часов влияние объемных скоростей не сказывалось и оба катализатора проявляли совершенно одинаковые очистные свойства.

Начиная с 307 часа работы катализатор № 89-в (ОС 280) стал увеличивать проскок  $S_{обш}$  в два-три раза по сравнению с катализатором № 89-б.

В этом опыте обращает на себя внимание, до сего времени нами не подмечавшееся явление: кр с О.С. 100 при внезапном снижении температуры с 250° до 177° не увеличил проскоков  $S_{обш}$  до размеров, которые были, когда ~~стало~~ работы катализатора был незначителен и когда температура была того же порядка.



Проскок С<sub>св</sub>

Т <sup>0</sup>	Время от начала		
172	4 часа	171	Начиная с 76 часа работы и до 300 часов
173		502	проскок <u>S</u> в среднем колебался около
175	5 часов	662	100-150 мг /м <sup>3</sup> , и ни
182	7 -"-	885	одного раза не поднимался до проскоков, какие имели место в первые 30 часов работы.
205	30 -"-	91	
250	71 -"-	160	
177	76 -"-		

Работа катализаторов представлена на рисунках 327-а, 327-б, 327-в, 327-г, 327-д, 327-е.

328. Механическая прочность катализаторов из потерявшего активность века.

Катализаторы приготовляемые из века БЗЗ обладают достаточной прочностью и за период испытания (которое иногда продолжается 900-1000ч.) никогда не наблюдалось падения прочности и возрастания сопротивления катализаторного слоя.

Испытания на механическую прочность (раздавляемость) производились на аппарате применяемом на установке синтеза для той же цели над катализаторами синтеза.

Единицей измерения были граммы на кусочек катализатора равному по высоте и диаметру 8 мм. За итоговый результат бралось среднее из пяти определений. Колбаски только, что отформованные через воронку до просушки в сушильном шкафу обладали большей рыхлостью и были менее прочны, чем только что вышедшие из-под катализаторного пресса.



34-2



Намодузор № 85  
с.о.с. = 200.

Рис. № 327



34-3

1200

1100

1000

900

800

700

600

500

400

300

200

100

1800

1700

1600

1500

250

200

150



17

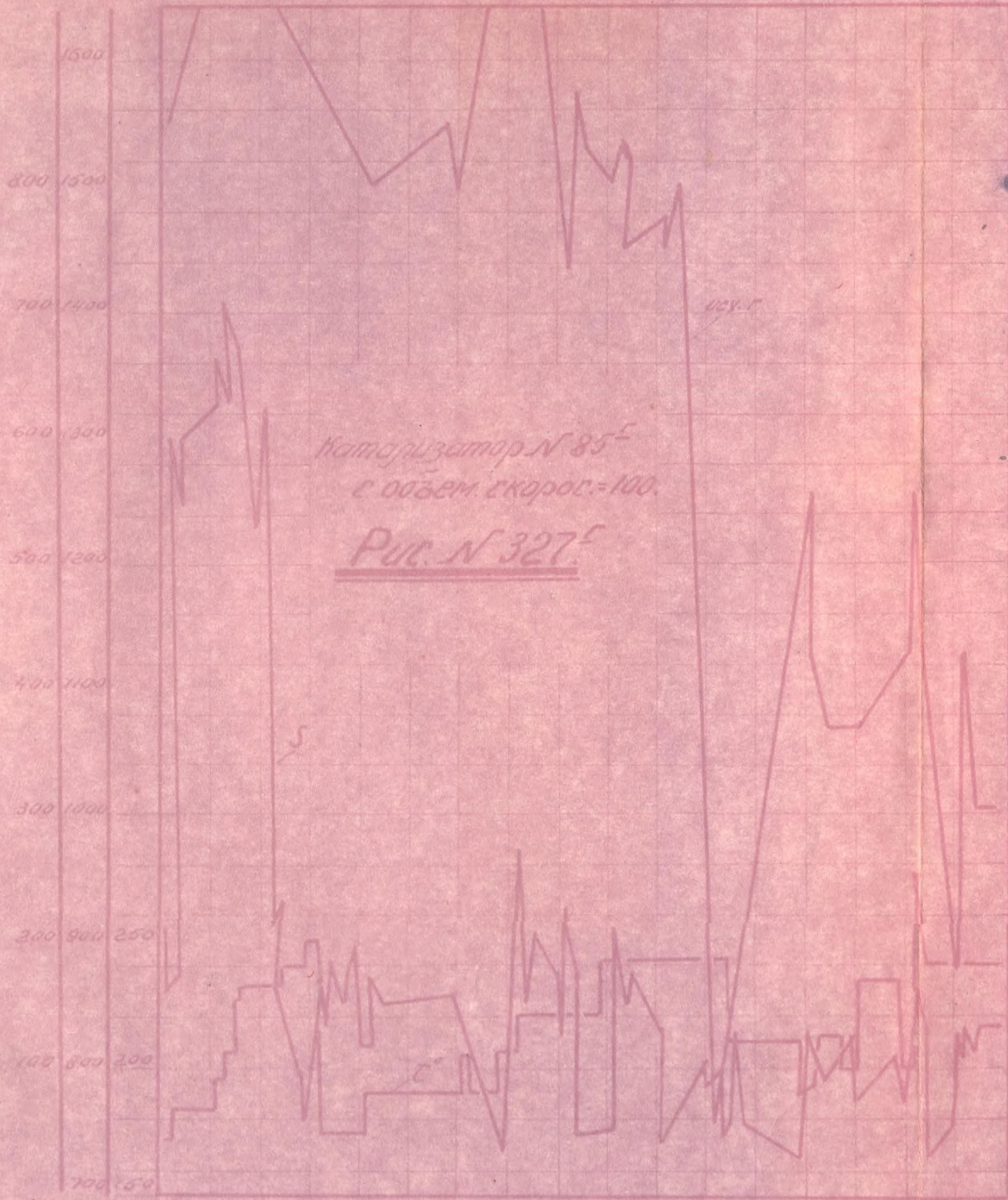
Наморозотерм N 85

c OC = 150.

Рис N 322



54-4



24 48 72 96 120 144 168 192 216 240 264 288 312 336 360 384 408 - часы  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 - сутки



34-5

1200

1100

1000

900

800 1600

700 1500

600 1400

500 1300

400 1200

300 1100

200 1000 250

100 900 200

0 800 150

Нагреватель № 89<sup>г</sup>

Годъем скорост=280

Рис. № 327<sup>г</sup>

19

24 48 72 96 120 144 168 192 216 240 264 288 312 336 360 384 408 432 456 480 504 528 552 576 600 624 648 672 696 720 744 768 792 816 840 864 888 912 936 960 984 1008 1032 1056 1080 1104 1128 1152 1176 1200 1224 1248 1272 1296 1320 1344 1368 1392 1416 1440 1464 1488 1512 1536 1560 1584 1608 1632 1656 1680 1704 1728 1752 1776 1800 1824 1848 1872 1896 1920 1944 1968 1992 2016 2040 2064 2088 2112 2136 2160 2184 2208 2232 2256 2280 2304 2328 2352 2376 2400 2424 2448 2472 2496 2520 2544 2568 2592 2616 2640 2664 2688 2712 2736 2760 2784 2808 2832 2856 2880 2904 2928 2952 2976 3000 3024 3048 3072 3096 3120 3144 3168 3192 3216 3240 3264 3288 3312 3336 3360 3384 3408 3432 3456 3480 3504 3528 3552 3576 3600 3624 3648 3672 3696 3720 3744 3768 3792 3816 3840 3864 3888 3912 3936 3960 3984 4008 4032 4056 4080 4104 4128 4152 4176 4200 4224 4248 4272 4296 4320 4344 4368 4392 4416 4440 4464 4488 4512 4536 4560 4584 4608 4632 4656 4680 4704 4728 4752 4776 4800 4824 4848 4872 4896 4920 4944 4968 4992 5016 5040 5064 5088 5112 5136 5160 5184 5208 5232 5256 5280 5304 5328 5352 5376 5400 5424 5448 5472 5496 5520 5544 5568 5592 5616 5640 5664 5688 5712 5736 5760 5784 5808 5832 5856 5880 5904 5928 5952 5976 6000 6024 6048 6072 6096 6120 6144 6168 6192 6216 6240 6264 6288 6312 6336 6360 6384 6408 6432 6456 6480 6504 6528 6552 6576 6600 6624 6648 6672 6696 6720 6744 6768 6792 6816 6840 6864 6888 6912 6936 6960 6984 7008 7032 7056 7080 7104 7128 7152 7176 7200 7224 7248 7272 7296 7320 7344 7368 7392 7416 7440 7464 7488 7512 7536 7560 7584 7608 7632 7656 7680 7704 7728 7752 7776 7800 7824 7848 7872 7896 7920 7944 7968 7992 8016 8040 8064 8088 8112 8136 8160 8184 8208 8232 8256 8280 8304 8328 8352 8376 8400 8424 8448 8472 8496 8520 8544 8568 8592 8616 8640 8664 8688 8712 8736 8760 8784 8808 8832 8856 8880 8904 8928 8952 8976 9000 9024 9048 9072 9096 9120 9144 9168 9192 9216 9240 9264 9288 9312 9336 9360 9384 9408 9432 9456 9480 9504 9528 9552 9576 9600 9624 9648 9672 9696 9720 9744 9768 9792 9816 9840 9864 9888 9912 9936 9960 9984 10000 10024 10048 10072 10096 10120 10144 10168 10192 10216 10240 10264 10288 10312 10336 10360 10384 10408 10432 10456 10480 10504 10528 10552 10576 10600 10624 10648 10672 10696 10720 10744 10768 10792 10816 10840 10864 10888 10912 10936 10960 10984 11000 11024 11048 11072 11096 11120 11144 11168 11192 11216 11240 11264 11288 11312 11336 11360 11384 11408 11432 11456 11480 11504 11528 11552 11576 11600 11624 11648 11672 11696 11720 11744 11768 11792 11816 11840 11864 11888 11912 11936 11960 11984 12000 12024 12048 12072 12096 12120 12144 12168 12192 12216 12240 12264 12288 12312 12336 12360 12384 12408 12432 12456 12480 12504 12528 12552 12576 12600 12624 12648 12672 12696 12720 12744 12768 12792 12816 12840 12864 12888 12912 12936 12960 12984 13000 13024 13048 13072 13096 13120 13144 13168 13192 13216 13240 13264 13288 13312 13336 13360 13384 13408 13432 13456 13480 13504 13528 13552 13576 13600 13624 13648 13672 13696 13720 13744 13768 13792 13816 13840 13864 13888 13912 13936 13960 13984 14000 14024 14048 14072 14096 14120 14144 14168 14192 14216 14240 14264 14288 14312 14336 14360 14384 14408 14432 14456 14480 14504 14528 14552 14576 14600 14624 14648 14672 14696 14720 14744 14768 14792 14816 14840 14864 14888 14912 14936 14960 14984 15000 15024 15048 15072 15096 15120 15144 15168 15192 15216 15240 15264 15288 15312 15336 15360 15384 15408 15432 15456 15480 15504 15528 15552 15576 15600 15624 15648 15672 15696 15720 15744 15768 15792 15816 15840 15864 15888 15912 15936 15960 15984 16000 16024 16048 16072 16096 16120 16144 16168 16192 16216 16240 16264 16288 16312 16336 16360 16384 16408 16432 16456 16480 16504 16528 16552 16576 16600 16624 16648 16672 16696 16720 16744 16768 16792 16816 16840 16864 16888 16912 16936 16960 16984 17000 17024 17048 17072 17096 17120 17144 17168 17192 17216 17240 17264 17288 17312 17336 17360 17384 17408 17432 17456 17480 17504 17528 17552 17576 17600 17624 17648 17672 17696 17720 17744 17768 17792 17816 17840 17864 17888 17912 17936 17960 17984 18000 18024 18048 18072 18096 18120 18144 18168 18192 18216 18240 18264 18288 18312 18336 18360 18384 18408 18432 18456 18480 18504 18528 18552 18576 18600 18624 18648 18672 18696 18720 18744 18768 18792 18816 18840 18864 18888 18912 18936 18960 18984 19000 19024 19048 19072 19096 19120 19144 19168 19192 19216 19240 19264 19288 19312 19336 19360 19384 19408 19432 19456 19480 19504 19528 19552 19576 19600 19624 19648 19672 19696 19720 19744 19768 19792 19816 19840 19864 19888 19912 19936 19960 19984 20000 20024 20048 20072 20096 20120 20144 20168 20192 20216 20240 20264 20288 20312 20336 20360 20384 20408 20432 20456 20480 20504 20528 20552 20576 20600 20624 20648 20672 20696 20720 20744 20768 20792 20816 20840 20864 20888 20912 20936 20960 20984 21000 21024 21048 21072 21096 21120 21144 21168 21192 21216 21240 21264 21288 21312 21336 21360 21384 21408 21432 21456 21480 21504 21528 21552 21576 21600 21624 21648 21672 21696 21720 21744 21768 21792 21816 21840 21864 21888 21912 21936 21960 21984 22000 22024 22048 22072 22096 22120 22144 22168 22192 22216 22240 22264 22288 22312 22336 22360 22384 22408 22432 22456 22480 22504 22528 22552 22576 22600 22624 22648 22672 22696 22720 22744 22768 22792 22816 22840 22864 22888 22912 22936 22960 22984 23000 23024 23048 23072 23096 23120 23144 23168 23192 23216 23240 23264 23288 23312 23336 23360 23384 23408 23432 23456 23480 23504 23528 23552 23576 23600 23624 23648 23672 23696 23720 23744 23768 23792 23816 23840 23864 23888 23912 23936 23960 23984 24000 24024 24048 24072 24096 24120 24144 24168 24192 24216 24240 24264 24288 24312 24336 24360 24384 24408 24432 24456 24480 24504 24528 24552 24576 24600 24624 24648 24672 24696 24720 24744 24768 24792 24816 24840 24864 24888 24912 24936 24960 24984 25000 25024 25048 25072 25096 25120 25144 25168 25192 25216 25240 25264 25288 25312 25336 25360 25384 25408 25432 25456 25480 25504 25528 25552 25576 25600 25624 25648 25672 25696 25720 25744 25768 25792 25816 25840 25864 25888 25912 25936 25960 25984 26000 26024 26048 26072 26096 26120 26144 26168 26192 26216 26240 26264 26288 26312 26336 26360 26384 26408 26432 26456 26480 26504 26528 26552 26576 26600 26624 26648 26672 26696 26720 26744 26768 26792 26816 26840 26864 26888 26912 26936 26960 26984 27000 27024 27048 27072 27096 27120 27144 27168 27192 27216 27240 27264 27288 27312 27336 27360 27384 27408 27432 27456 27480 27504 27528 27552 27576 27600 27624 27648 27672 27696 27720 27744 27768 27792 27816 27840 27864 27888 27912 27936 27960 27984 28000 28024 28048 28072 28096 28120 28144 28168 28192 28216 28240 28264 28288 28312 28336 28360 28384 28408 28432 28456 28480 28504 28528 28552 28576 28600 28624 28648 28672 28696 28720 28744 28768 28792 28816 28840 28864 28888 28912 28936 28960 28984 29000 29024 29048 29072 29096 29120 29144 29168 29192 29216 29240 29264 29288 29312 29336 29360 29384 29408 29432 29456 29480 29504 29528 29552 29576 29600 29624 29648 29672 29696 29720 29744 29768 29792 29816 29840 29864 29888 29912 29936 29960 29984 30000 30024 30048 30072 30096 30120 30144 30168 30192 30216 30240 30264 30288 30312 30336 30360 30384 30408 30432 30456 30480 30504 30528 30552 30576 30600 30624 30648 30672 30696 30720 30744 30768 30792 30816 30840 30864 30888 30912 30936 30960 30984 31000 31024 31048 31072 31096 31120 31144 31168 31192 31216 31240 31264 31288 31312 31336 31360 31384 31408 31432 31456 31480 31504 31528 31552 31576 31600 31624 31648 31672 31696 31720 31744 31768 31792 31816 31840 31864 31888 31912 31936 31960 31984 32000 32024 32048 32072 32096 32120 32144 32168 32192 32216 32240 32264 32288 32312 32336 32360 32384 32408 32432 32456 32480 32504 32528 32552 32576 32600 32624 32648 32672 32696 32720 32744 32768 32792 32816 32840 32864 32888 32912 32936 32960 32984 33000 33024 33048 33072 33096 33120 33144 33168 33192 33216 33240 33264 33288 33312 33336 33360 33384 33408 33432 33456 33480 33504 33528 33552 33576 33600 33624 33648 33672 33696 33720 33744 33768 33792 33816 33840 33864 33888 33912 33936 33960 33984 34000 34024 34048 34072 34096 34120 34144 34168 34192 34216 34240 34264 34288 34312 34336 34360 34384 34408 34432 34456 34480 34504 34528 34552 34576 34600 34624 34648 34672 34696 34720 34744 34768 34792 34816 34840 34864 34888 34912 34936 34960 34984 35000 35024 35048 35072 35096 35120 35144 35168 35192 35216 35240 35264 35288 35312 35336 35360 35384 35408 35432 35456 35480 35504 35528 35552 35576 35600 35624 35648 35672 35696 35720 35744 35768 35792 35816 35840 35864 35888 35912 35936 35960 35984 36000 36024 36048 36072 36096 36120 36144 36168 36192 36216 36240 36264 36288 36312 36336 36360 36384 36408 36432 36456 36480 36504 36528 36552 36576 36600 36624 36648 36672 36696 36720 36744 36768 36792 36816 36840 36864 36888 36912 36936 36960 36984 37000 37024 37048 37072 37096 37120 37144 37168 37192 37216 37240 37264 37288 37312 37336 37360 37384 37408 37432 37456 37480 37504 37528 37552 37576 37600 37624 37648 37672 37696 37720 37744 37768 37792 37816 37840 37864 37888 37912 37936 37960 37984 38000 38024 38048 38072 38096 38120 38144 38168 38192 38216 38240 38264 38288 38312 38336 38360 38384 38408 38432 38456 38480 38504 38528 38552 38576 38600 38624 38648 38672 38696 38720 38744 38768 38792 38816 38840 38864 38888 38912 38936 38960 38984 39000 39024 39048 39072 39096 39120 39144 39168 39192 39216 39240 39264 39288 39312 39336 39360 39384 39408 39432 39456 39480 39504 39528 39552 39576 39600 39624 39648 39672 39696 39720 39744 39768 39792 39816 39840 39864 39888 39912 39936 39960 39984 40000 40024 40048 40072 40096 40120 40144 40168 40192 40216 40240 40264 40288 40312 40336 40360 40384 40408 40432 40456 40480 40504 40528 40552 40576 40600 40624 40648 40672 40696 40720 40744 40768 40792 40816 40840 40864 40888 40912 40936 40960 40984 41000 41024 41048 41072 41096 41120 41144 41168 41192 41216 41240 41264 41288 41312 41336 41360 41384 41408 41432 41456 41480 41504 41528 41552 41576 41600 41624 41648 41672 41696 41720 41744 41768 41792 41816 41840 41864 41888 41912 41936 41960 41984 42000 42024 42048 42072 42096 42120 42144 42168 42192 42216 42240 42264 42288 42312 42336 42360 42384 42408 42432 42456 42480 42504 42528 42552 42576 42600 42624 42648 42672 42696 42720 42744 42768 42792 42816 42840 42864 42888 42912 42936 42960 42984 43000 43024 43048 43072 43096 43120 43144 43168 43192 43216 43240 43264 43288 43312 43336 43360 43384 43408 43432 43456 43480 43504 43528 43552 43576 43600 43624 43648 43672 43696 43720 43744 43768 43792 43816 43840 43864 43888 43912 43936 43960 43984 44000 44024 44048 44072 44096 44120 44144 44168 44192 44216 44240 44264 44288 44312 44336 44360 44384 44408 44432 44456 44480 44504 44528 44552 44576 44600 44624 44648 44672 44696 44720 44744 44768 44792 44816 44840 44864 44888 44912 44936 44960 44984 45000 45024 45048 45072 45096 45120 45144 45168 45192 45216 45240 45264 45288 45312 45336 45360 45384 45408 45432 45456 45480 45504 45528 45552 45576 45600 45624 45648 45672 45696 45720 45744 45768 45792 45816 45840 45864 45888 45912 45936 45960 45984 46000 46024 46048 46072 46096 46120 46144 46168 46192 46216 46240 46264 46288 46312 46336 46360 46384 46408 46432 46456 46480 46504 46528 46552 46576 46600 46624 46648 46672 46696 46720 46744 46768 46792 46816 46840 46864 46888 46912 46936 46960 46984 47000 47024 47048 47072 47096 47120 47144 47168 47192 47216 47240 47264 47288 47312 47336 47360 47384 47408 47432 47456 47480 47504 47528 47552 47576 47600 47624 47648 47672 47696 47720 47744 47768 47792 478







Но при просушке в сушильном шкафу более рыхлые ку-  
сочки значительно лучше схватывались, и в последнем сче-  
те катализатор продавленный через воронку обладал боль-  
шей механической прочностью на раздавливаемость.

Взятые на выборку 7 проб катализатора дали следу-  
ющие результаты:

Прочность на раз- давливаемость в граммах.	Способ формовки	№ № катализатора
386	Через кат/пресс	48
660	"	89
764	"	50
766	"	49
1072	Через воронку	77
1480	"	68
3540	"	66

Испытанные катализаторы, несмотря на их значительные  
различия в механической прочности, оказались одинаково не-  
активными.

### 329. Дублирование опыты

в целях подтверждения дезактивации ката B33

Помимо 27 описанных выше опытов с катализатором ката B33 в течение года были проведены еще целый ряд опытов  
того же порядка с целью параллельных проверок результа-  
тов испытаний.

В таблице № 329 приводим перечень таких испытаний и  
краткое описание результатов испытаний.



Таблица № 829.

№ к-ров	Стак (в ча-сах)	Испытан в интер-вале темпе-ратур	Способы пригото-вления и цель опыта.	Краткие результаты
55			Как из разных ящиков, помещения рессиверной	Подобно ката-лизатору № 46
56	341	185-250	приготовлен обычным	все три к-ра
57			способом. Опыт постав-лен с целью проверки испытания к-ра № 46	не очищали во-дяной газ от <i>Са<sub>2</sub></i> ниже 100 мг/м <sup>3</sup>
69			Взять неработавшие	Неактивны в
70	260	175-250	каловые катализаторы	той же степени
71			№ 65 и 67 и дополни-тельно просушивалось	как и испыты-вавшие ранее
72			4 часа в сущ. шкафу при 120° и сутки в эл. печи при Т° 180°	к-ры № 65 и 67.
77-а			К-ры приготовленные	Разность в тем-
77-б			обычным способом из	пературах про-
77-в	576	183-237	кака со двора ЛИИТ.	сушки не сходя-
77-г			Цель опыта также, как и в предыдущем опыте	лась на актив-
79-а			установление влияния	ность. Все рав-
79-в			режима сушки, но про-сушка проводилась при температурах <del>77-а=120°</del> 77-а=120°, 77-б=180°, 77-в=200°, 77-г=250° в продол-жение 4-х часов.	ноценны неак-тивны.
94				Удовлетвори-тельное созна-
95	72	170-235	Неработавшие к-ры № 48, 65 и 66 загружены	дание парал-
96			в обе печи для парал-лельных испытаний.	лельных опре-делений к-ров загруженных в обе печи. Как и к-ры № 48, 65 и 66 неак-



к-ров	Стаж работы в часах	Испытан в интерв. температ.	Способы приго- товления и цель опыта.	Краткие резуль- таты анализа
97	72	170-235	Неработавший к-р № 87 загружен в 1-ю печь для про- верки опыта с к-ром № 87.	Неактивен в той же сте- пени, как и катализатор № 87.

### 32. Воспроизведение активных катализаторов.

Экспериментальная проверка дезактивации катализатора БЗЗ шла двумя путями: а) установлением зависимости неактивности от способов приготовления и условий испытания и б) применением активирующих добавок.

Описанными выше опытами первая часть задачи была решена. Нужно считать доказанным, что к факторам нарушившим каталитическую способность катализатора можно отнести: содержание абсолютной влаги, режим сушки, способы формовки, крупность кусочков, механическую прочность, объемные веса, объемные скорости и т.д..

Для исследования влияния щелочных добавок был проведен опыт с катализатором № 50. Этот катализатор хранился в лаборатории 7 месяцев и был испытан как неактивный.

Катализатор № 50 был разделен на четыре части - в трех частях путем смачивания каплями вводились разные щелочные добавки, четвертая часть осталась в неизменном виде. Каждой части был присвоен самостоятельный номер от 116 до 119-го.

Катализатор № 116 Кусочки неработавшего рекового катализатора № 50 смачивались 10% раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  затем подсушивались один час при комнатной температуре и два часа в сушильном шкафу при  $T^\circ 110-120^\circ\text{C}$ .



Катализатор № 117 Кусочки неработавшего кекового катализатора № 50 смачивались 10% раствором  $K_2CO_3$  Сушка как и к-ра № 116.

Катализатор № 118 Кусочки неработавшего кекового катализатора № 50 смачивались 10% раствором  $H_2O$

Сушка та же.

Катализатор № 119 Неработавший кековый катализатор № 50, хранившийся 7 месяцев в помещении лаборатории.

Все четыре катализатора были загружены в стержневые реакционные трубки Ø 9-12 мм и испытывались одновременно в продолжении часов в интервале температур от 170° до 250°

Условия испытаний представлены в таблице № 33

Таблица № 33.

	№ 116	№ 117	№ 118	№ 119
Ø реакц. трубки в мм	12	10	8-9	8-9
Объем в см <sup>3</sup>	25	25	25	25
Вес в гр.	16,1	16,2	16,6	16,4
Высота слоя до загрузки	300	300	400	430
" " после выгрузки	210	280	380	330
Усадка в %	30	26	17,5	23
Объемная скорость	280	280	280	280

Катализатор № 119 испытывался в продолжении 286 часов и был снят ввиду подтверждения дезактивации катализатора № 50 (См. табл. № 33-А и 33-Б).



Ваттализатор № 116  
с добавкой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
Рес. № 33<sup>а</sup>



Таблица № 33-А

Результаты испытания

катализатора № 50.

$T^{\circ}$	Время от начала (в часах)	$S$ в $\text{мг}/\text{м}^3$
155	13	422
170	29	480
170	39	503
202	45	571
205	60	549
205	67	514
210	74	480

Таблица № 33-Б

Результаты испытания

катализатора № 119

$T^{\circ}$	Время от начала (в часах)	$S$ в $\text{мг}/\text{м}^3$
170	26	440
170	66	508
180	71	497
180	113	622
180	118	610
200	141	530
200	185	628
220	269	451
250	284	285

Этим опытом окончательно подтверждена дезак.reaka БЭЗ при длительном хранении под открытым небом.

Катализатор № 116 с добавкой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в первые 118 часов работы при температуре  $170^{\circ}$  давал проскоки от 440 до 700  $\text{мг}$  на  $\text{м}^3$  газа. В интервале температур 200-220 проскок снизился до 112-280  $\text{мг } S/\text{м}^3$ . И только при повышении температуры до  $250^{\circ}\text{C}$  т.е. с 309 часа работы катализатор стал довольно устойчиво очищать водяной газ от  $S_{\text{в.г.}}$  до 2-3  $\text{мг}$  на  $\text{м}^3$ . Такая очистка продолжалась на протяжении ... часов работы. Как видно из диаграммы (см. рис. № 33-а) наибольшим проскоком было 6,8  $\text{мг } S/\text{м}^3$ .

Лучшими активизирующими свойствами обладает добавка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С первых же часов работы при температуре  $170^{\circ}\text{C}$  катализатор № 118 начал чистить до 2,5 - 3  $\text{мг } S/\text{м}^3$ .



На 66 часу работы появился проскок в  $132 \text{ мг } S / \text{м}^3$ . Повышая температуру на  $10^\circ$  не уменьшило проскока. Но стоило на 135 часу работы повысить температуру до  $197^\circ$  как катализатор стал вновь давать очистку до  $2-3 \text{ мг } S_{\text{орг}} / \text{м}^3$ . На протяжении от 135 часа до 405 часов работы катализатор не давал проскоков выше  $4,8 \text{ мг } S / \text{м}^3$ . (См. рис. В 33в)

Нужно заметить, что одновременное повышение температуры сделало бы и возможным такие большие проскоки, но так как в печи испытывались еще три катализатора, то приходилось мириться с этим отступлением и допускать заведомо не-свойственные катализатору проскоки.

Это последнее замечание еще в большей степени относится к наиболее активному из испытываемых катализаторов к катализатору В 117, с добавкой  $K_2CO_3$ . Катализатор проработал 573 часа. Почти на всем протяжении (до 554 часа) он работал устойчиво и в среднем очищал водяной газ от  $1,2$  до  $3,2 \text{ мг } / \text{м}^3$ .

С 361 часа по 382 час (температура  $250^\circ$ ) определялась  $S_{\text{орг}}$ , причем содержание последние й в очищенном газе составляло  $1,2-1,8 \text{ мг } / \text{м}^3$ .

#### 4. Катализаторы из цементной меди.

Как уже указывалось выше цементная медь является отходом при очистке растворов от меди на электролитном заводе Норильского комбината. Как катализатор - абсорбент цементная медь обладает тем преимуществом, что при условии отсутствия безбалластных добавок катализатор может быть возвращать на обжиг, без нарушения металлургического цикла.

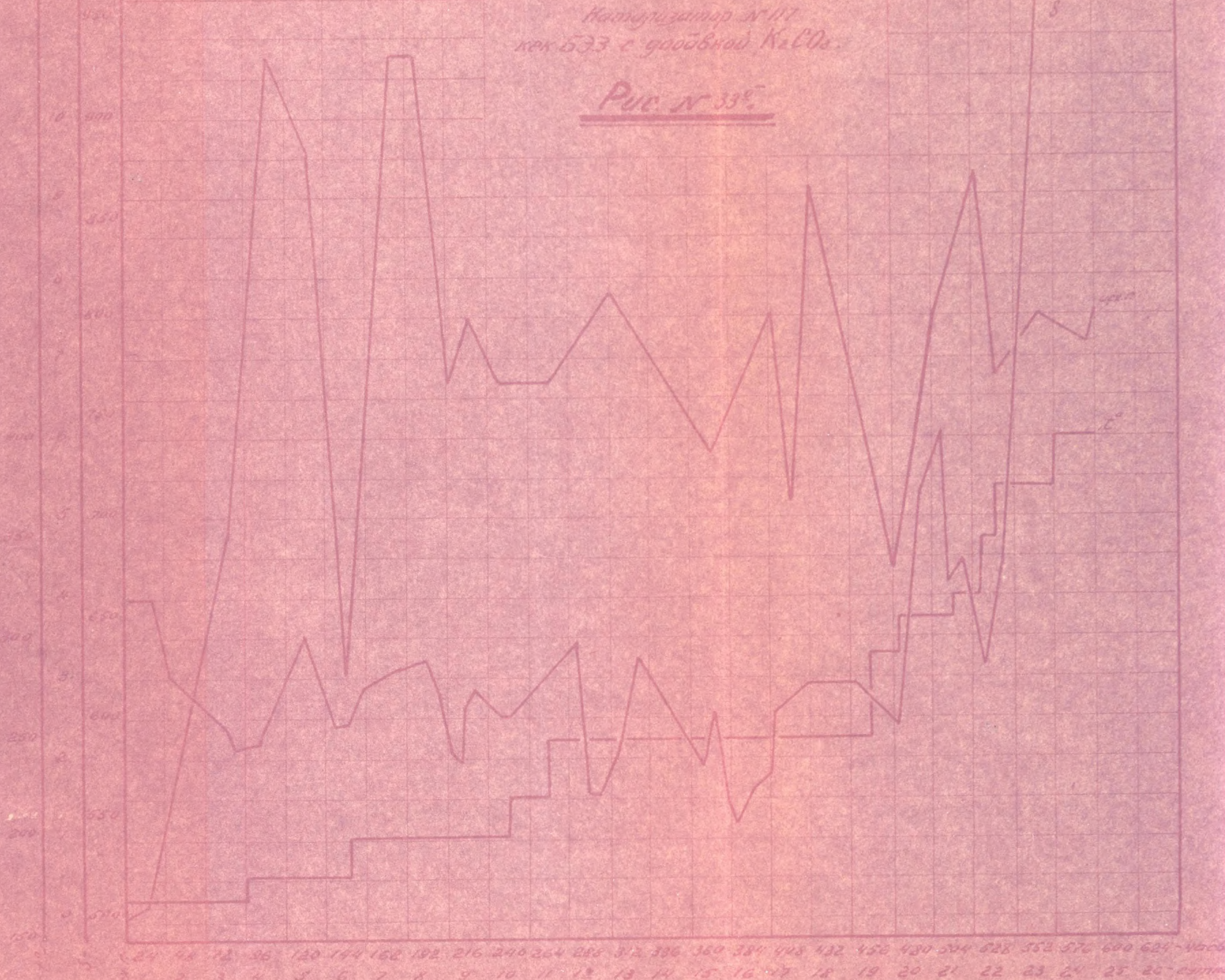
Два образца цементной меди, полученные с БЗЗ Комбината были просушены до воздушно-сухого состояния, просеяны через крупное сито и из них отобраны две пробы на анализ.



4039-1

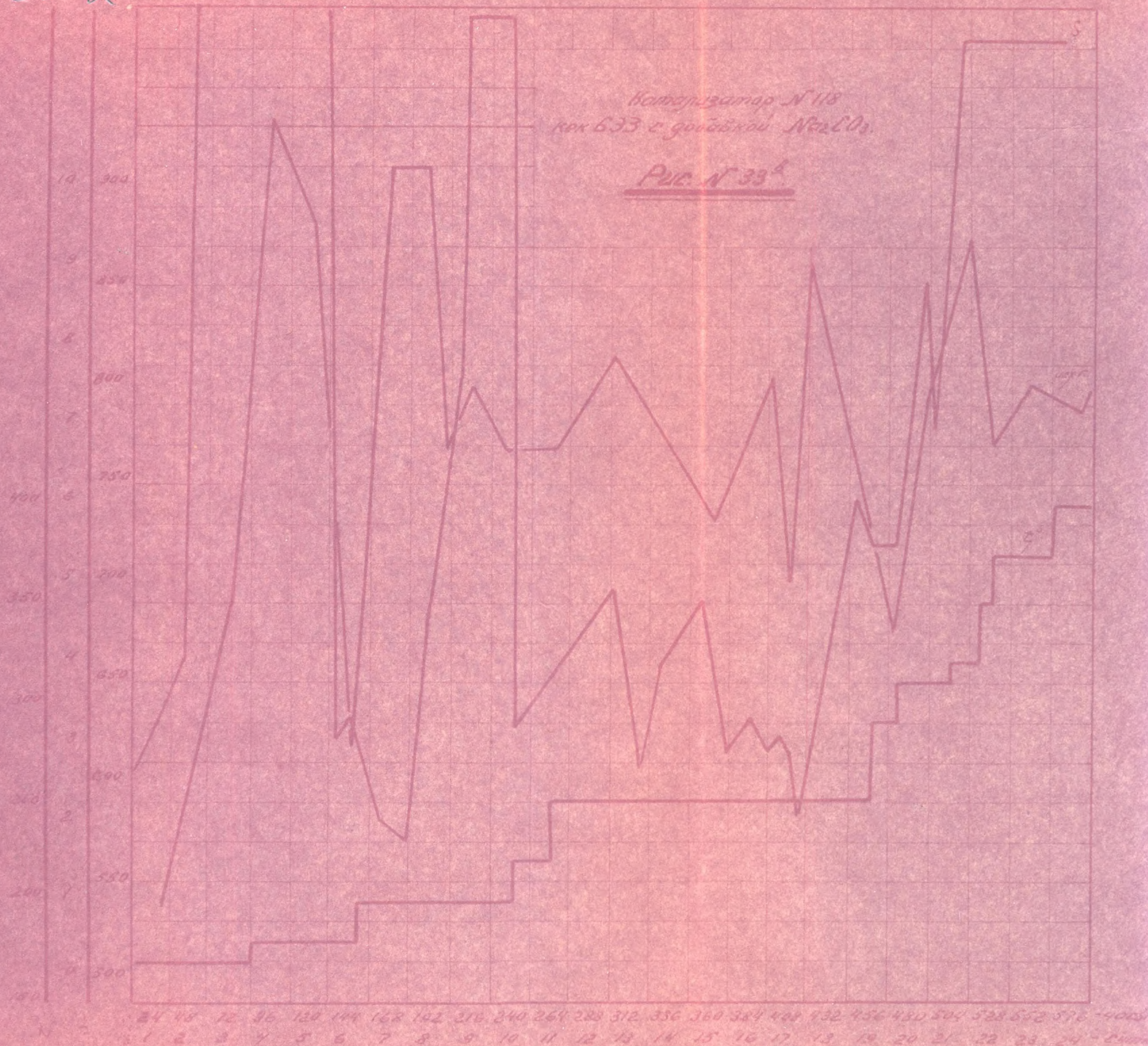
Нагреватель № 117  
квк 533 с дообводкой  $K_2CO_3$

Рис. № 33<sup>а</sup>





4039-2





Данные анализа приведены в таблице № 4

Таблица № 4.

Состав цементной меди в % весовых.

№ пробы	Cu	Ni+Co	Fe	S	S <sub>свободн.</sub>	R <sub>мед</sub> в %	H <sub>2</sub> O
1	28,89	25,43	1,16	5,45	4,01	4,38	1,70
2	31,32	28,91	1,14	3,75	1,95	4,82	1,97

Cu, Ni и Co в цементной меди находятся в виде металлов и частично в виде окисей металлов и поэтому согласно нашим предположений должны являться активными компонентами газоочастной массы.

41 Катализаторы с балластными добавками.

Образцы цементной меди просеянные через грубое сито, были вторично просеяны через более частое. Полученный порошок таблетированию не поддавался. Замес на воде до состояния пасты при формовке дал отрицательные результаты. Паста не формовалась. Из этого следовало, что нужен в качестве добавок ввести вещества обладающие связующими свойствами. В наличии имелось два таких материала: цемент и местная глина ("Ваньковская").

411 Катализатор № 12 с добавкой цемента.

Катализатор № 12 был приготовлен следующим способом: просеянная через частое сито цементная медь в сухом виде перемешана с 10% цемента. Полученная смесь замешивалась на воде и быстро формовалась через воронку. После просушки на воздухе комочки дробились на кусочки высота которых была равна диаметру и окончательно высушивались в сушильном шкафу при температуре 110-120°. Механическая прочность на раздавливаемость кусочка такого катализатора составила 2



Катализатор загружен в стеклянную реакционную трубку  $\varnothing$  8-9 мм в объеме 25 см<sup>3</sup>. Вес составил 36 гр. объемный вес 1,44. Высота катализаторного слоя 360 мм. После выгрузки из печи высота слоя не сократилась, т.е. катализатор усадки не дал.

Катализатор № 12 проработал 550 часов в интервале температур от 155 до 300°C. Катализатор почти на всем протяжении (53 м) устойчиво очищал  $S_{\text{пр}}$  до 8 мг/м<sup>3</sup>. Этот проскок (до 8 мг  $S$  /м<sup>3</sup>) мог быть обусловлен большим содержанием  $S$  в исходном газе (вместо обычных 600-800 до 2100 мг  $S$ /м<sup>3</sup>). Хотя цемент является балластом и такой отработанный катализатор не мог быть возвращен для включения в металлургический цикл, тем не менее этот опыт решил вопрос о каталитической активности цементной меди. Работа к-ра представлена на рис. № 411.

#### 412 Катализатор № 9 с добавкой глины.

Вторым испытанным катализатором со связывающими балластными добавками был катализатор № 9. Просушенная и просеянная порознь цементная медь и глина перемешивались в сухом виде (по весу) 1:10 и замешивалась на воде. Паста формировалась через воронку. Дробление и просушка по способу описанному при приготовлении катализатора № 12: Катализатор загружался в стеклянную трубку  $\varnothing$  7-8 см<sup>3</sup> в объеме 25 см<sup>3</sup>. Вес 32,8 гр. объемный вес 1,81. Механическая прочность на раздавливаемость 1650 гр. Усадки обработанного катализаторного слоя не было. Катализатор испытывался в продолжении 519 часов в интервале от 155 до 300°C. В течении первых 51 часа ( $T^{\circ}$  155-200°C) проскок не превышал 5,7 мг  $S_{\text{обм}}$  /м<sup>3</sup>. Затем проскоки стали нарастать до 227 мг/м<sup>3</sup>. Повышение температуры до 210°C снижали проскоки до 7 мг  $S$  /м<sup>3</sup>, но уже начиная со 165 часа по 292 час работы



42-1

1700

1600

1500

1400

1300

1200

1100

1000

900

800

700

600

250

200

150

100

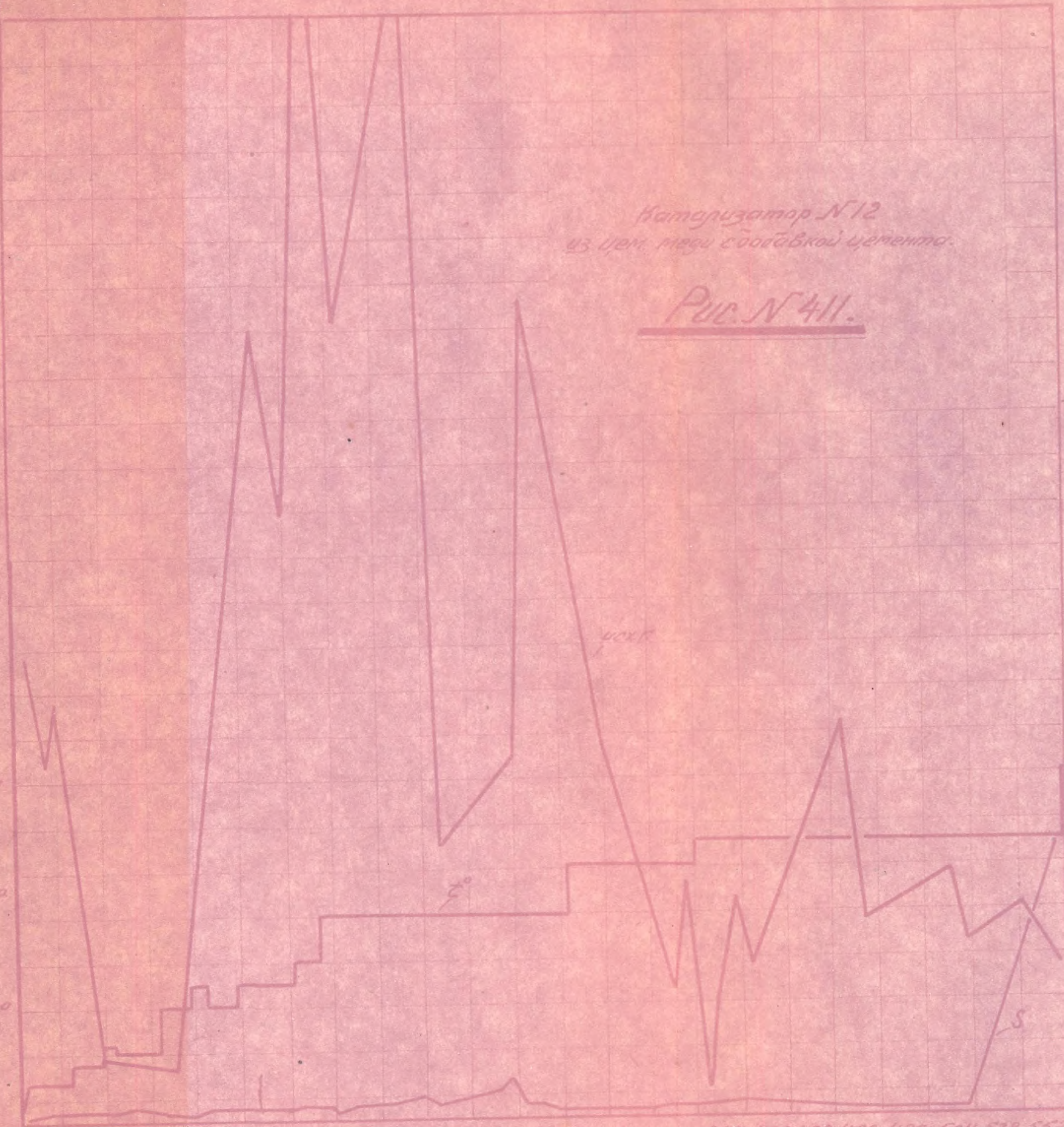
50

300

250

200

150



4000

3000

2000

1000

500

250

200

150

100

50

24

48

72

96

120

144

168

192

216

240

264

288

312

336

360

384

408

432

456

480

504

528

552

576

600

624

648

672

696

720

744

768

792

816



Руч. № 412.

УСХ.Г.

70

3



проскоки снова начали возрастать.

Повышение температуры до  $260^{\circ}\text{C}$  снизило проскок до  $3-6 \text{ м } S / \text{м}^3$ . Начиная с 533 часа работ - систематические проскоки до  $628 \text{ мг } S_2 / \text{м}^3$ , то-есть примерно до абсолютного содержания  $S_2$  в исходном газе. Работа катализатора представлена на рис. № 412.

42 Катализаторы с безбалластными, но неактивирующими добавками.

Совершенно очевидно, что при варьировании соотношениями между цементом и глиной с одной стороны и цементной медью с другой и применением разных способов формовки и сушки можно было бы разработать предельно-активный катализатор-абсорбент из цементной меди + цемент или глина. Но такие катализаторы после насыщения серой нельзя возвращать на обжиг без нарушения металлургического цикла.

Поэтому были поставлены опыты с целью найти добавки, которые не являются балластом, но обладают связывающими свойствами.

421 Катализатор № 1 с добавкой  $\text{HNO}_3$

Еще в начале отчетного года были поставлены опыты с целью нахождения способов связать цементную медь, т.е. наделить ее способностью формоваться в комбаски. Из многих экспериментов наиболее удачным оказался опыт с добавкой  $\text{HNO}_3$ .

Основываясь на проведенных опытах катализатор № 1 приготовлен из порошка цементной меди на 5% растворе  $\text{HNO}_3$ . Масса отформована через воронку и просушивалась сначала при комнатной температуре, а затем 3 часа в сушильном шкафу при температуре  $110^{\circ}\text{C}$ . Катализатор дробился и про-



сушился обычным способом. Вусочки катализатора оказались очень крепкими. Механическая прочность на раздавливаемость такого вусочка составила 4026 грамм.

Катализатор испытывался в стеклянной трубке № 73. Об'ем 20 см<sup>3</sup>. Вес 31,4 гр. Усадки обработанного катализаторного слоя не было. Высота слоя, как до загрузки, так и после выгрузки составляла 360 мм. Катализатор испытывался в продолжении 414 часов в интервале температур от 155 до 350°C. До 165 часа работы (T° от 155 до 230°) наблюдались большие проскоки S (100-300 мг/м<sup>3</sup>), которые не опускались ниже 45 мг S /м<sup>3</sup>.

В промежутке между 165 и 364 часами работы (+ от 230 до 330°) проскоки снижались до 3-10 мг S /м<sup>3</sup>, но затем несмотря на повышение температуры проскоки стали возрастать до 50-100 мг S /м<sup>3</sup>. Работа катализатора представлена на рис. 421. Как видно из диаграммы  $H_2N_2$  обладал хорошими связывающими свойствами, не дает активного катализатора из цементной меди.

#### 422. Катализатор с добавкой крахмала.

Цементная медь замешивалась в пасту на 10% крахмальном клейстере. Приготовленный обычным способом катализатор № 3 обладал исключительно хорошей прочностью. Механическая прочность на раздавливаемость вусочка такого катализатора составила 4820 гр. Катализатор испытывался в стеклянной реакционной трубке 7-8 мм. Об'ем 20 см<sup>3</sup>. Вес 26 гр. Об'емный вес 1,3. Усадки обработанного катализаторного слоя не было: h = 420 мм.

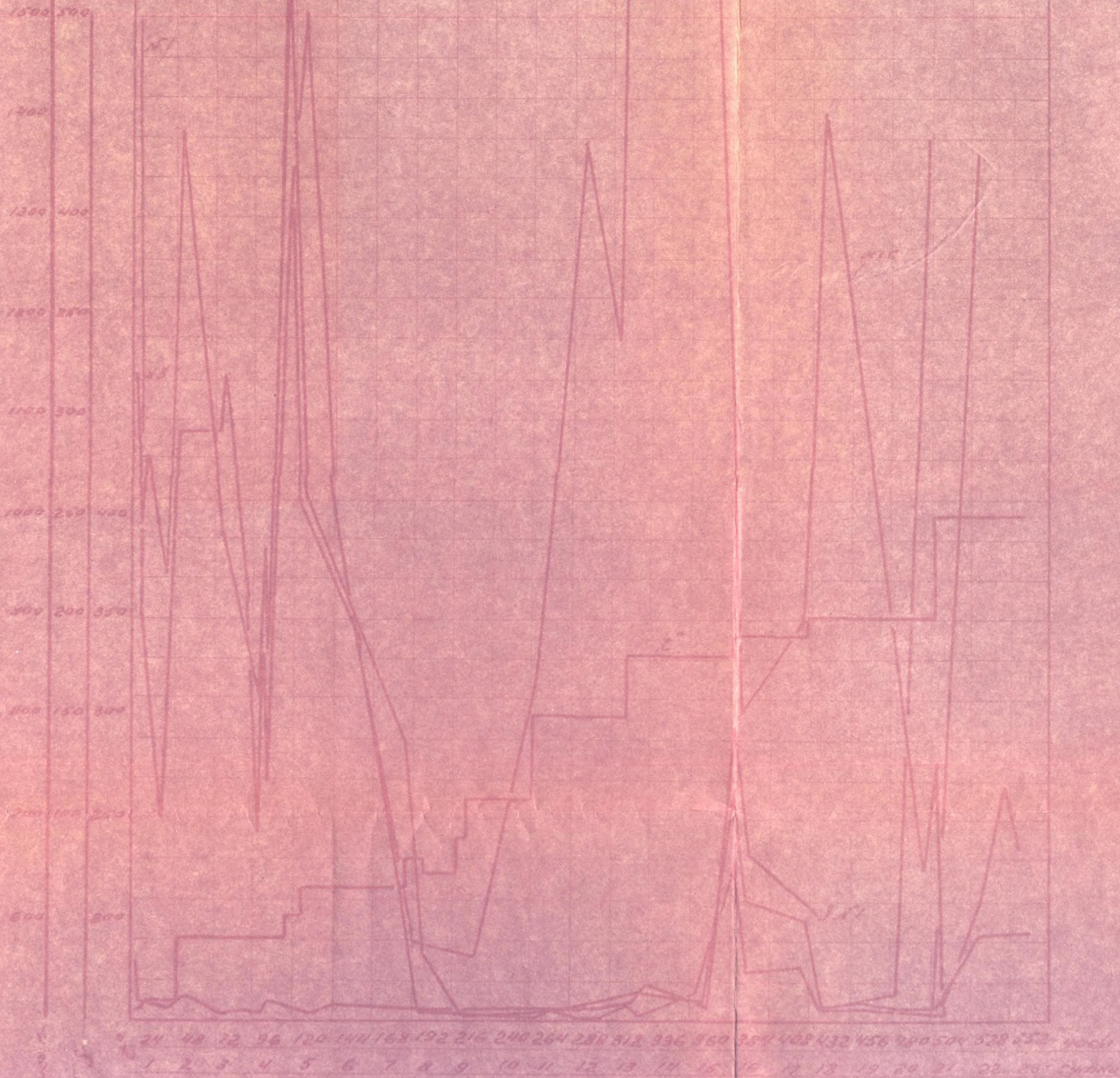
Катализатор № 3 испытывался в течении 536 часов в интервале температур от 155-400°C. Неактивен подобно



44-1

Работа наторизаторов №№ 1, 2, 3  
приготовленных из цементной  
мелы с разными щерочными  
добавками.

Рис № 421.





предыдущему катализатору № 1. До 165 часа работы проскоки не спускались ниже  $137 \text{ мг } S / \text{м}^3$ . Повышение температуры до  $240^\circ$  снизило проскоки до  $8-10 \text{ мг } S / \text{м}^3$ . Начиная с 364 часа и до конца работы проскоки составляли от 13 до 80  $\text{мг } S / \text{м}^3$ . Работа катализатора представлена на рис. № 422: Крахмальный клейстер, подобно азотной кислоте, не дает активного катализатора.

#### 43 Катализаторы с безбалластными активизирующими добавками.

Известно, что при приготовлении катализаторов абсорбентов для тонкой сероочистки в качестве активизирующих средств применяются различные щелочные добавки.

Приготовленные нами катализаторы-абсорбенты из цементной меди с добавками соды, паташа и известкового молока выгодно отличаются от всех описанных выше катализаторов. Предлагаемая методика приготовления скорее может считаться не образцом, а отправной точкой, основой для разработки более совершенного образца абсорбента катализатора способного давать полную очистку  $\leq 2 \text{ мг } S / \text{м}^3$  газа и обладать большой емкостью по поглощенной  $S$ .

#### 431 Катализатор № 2 с добавками $\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Испытанный катализатор № 1 (цементная медь +  $\text{HNO}_3$ ) обладал хорошей прочностью, но был неактивен. Чтобы получить активный катализатор с большой механической прочностью был приготовлен катализатор № 2 следующим способом:

Цементная медь замешивалась на 5% растворе  $\text{HNO}_3$  и затем в ней добавлено 10% (по весу к цементной меди)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Паста отформована через воронку, раздроблена и



просушена обычным способом. Механическая прочность такого катализатора оказалась значительно меньшей - 1500 гр., вместо 4026 катализатора № 1 приготовленного с добавкой только  $HNO_3$ . Вес 32,5 гр. Объем 26 см. Высота катал. слоя до работы - 280 мм, после работы 270. Усадка 10 мм  $\phi$ . В. = 1,3.

Катализатор испытывался в обычной стеклянной реакционной трубке  $\phi$  10-12 мм в течении 549 часов в интервале темпер. 155-300°. Почти за весь период испытания в среднем проскок  $S$  составил от 2 до 4 мг на  $m^3$  газа. В конце работы на 533 часу при  $t$  270° начались значительные проскоки 217 мг  $S_{св}$  /  $m^3$ .

Даже в таком виде катализатор можно использовать в полупромышленных (и промышленных) условиях для очистки на первую ступень. Работу к-ра см. рис. № 431.

#### 432 Катализатор № 5 с добавкой известкового молока.

Катализатор № 5 приготовленный с добавкой 10% суспензии  $CaO$  работал значительно хуже.

Из 549 часов он устойчиво (до 11 мг  $S$  /  $m^3$ ) очищал водяной газ от серы только 217 часов в интервале температур от 155° до 220°. Повышения температур не смогли снизить больших проскоков  $S$ .

Катализатор испытывался в условиях аналогичных описанным выше.

#### 433. Катализатор № 10 с добавкой $CaO$ в сухом виде.

Описанный выше замен цементной меди на известковом молоке не может служить характеристикой  $CaO$ , как щелочной добавки. Поэтому катализатор № 10 мы приготовили несколькими иным способом.

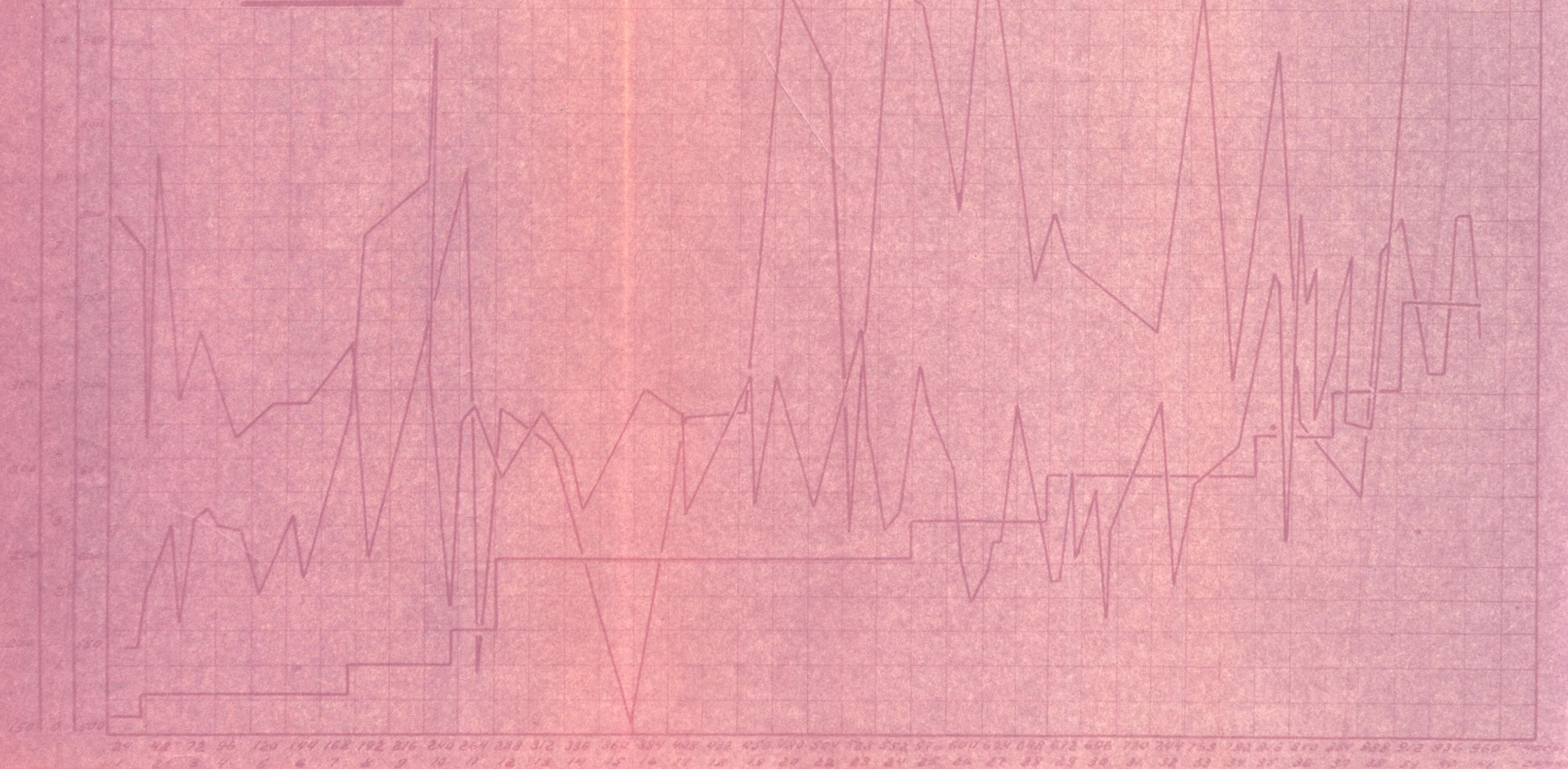






46-2

Намотчик № 6  
цемент, нефть с добавкой  $K_2CO_3$   
Рис. № 434.





В 100 граммах цементной меди было добавлено 20 гр.  $\text{CaO}$  в сухом виде. Смесь тщательно перемешана и замешана на воде. Из пасты отформованы через воронку колбаски, которые затем доведены до кусочков катализатора обычным путем.

Условия испытания:  $\varnothing$  р/трубки 8-9 мм. Вес 23 гр. Объем 25  $\text{см}^3$ . Объемный вес - 0,92. Высота катализаторного слоя 430 мм до работы и после работы 410, усадка 20 мм.

Катализатор проработал 942 часа в интервале температур от 160 до 400. До 902 часа работы он очищал  $\text{SO}_2$  от 2 до 5  $\text{мг/м}^3$ . Анализы на очистку от  $\text{SO}_2$  проведенные 1-й на 592 часу работы и второй на 688 часу дали проскоки равные 2,0  $\text{мг}$  и 1,5  $\text{мг SO}_2/\text{м}^3$  газа. С 902 часа работы <sup>катализатора</sup> исчерпав поглотительную емкость и стал допускать большие проскоки. (См. рис. № 433).

Катализатор может вполне работать на 1-й ступени очистки газа.

#### 434. Катализатор № 6 с добавкой поташа.

Как видно из рис. № 434 катализатор № 6 замешанный на поташе в той же степени активен, как и катализатор № 10. Испытывался катализатор в том же интервале температур, т.е. от 160° до 400°С в течении 943 часов. В среднем он очищал  $\text{SO}_2$  до 2-5  $\text{мг}$  и  $\text{SO}_2$  до 1,8-1,6  $\text{мг/м}^3$ .

Условия работы примерно те же, что при испытании других катализаторов. В стеклянную реакционную трубку  $\varnothing$  8 мм загружалось 25  $\text{см}^3$  катализатора, вес которого = 31 гр., т.е. объемный вес составлял 1,2. Высота слоя до загрузки 345 мм после выгрузки 335 мм: усадка 10 мм. Кусочки катализаторов обладали как до, так и после испытания хорошей прочностью. Мех. прочность на раздавливание = 4380.



435 Катализатор № 13 с добавкой соды.

Испытанный нами катализатор № 3 приготовленный из цементной меди со связывающей добавкой крахмала был неактивен. С целью исследования активирующей роли щелочных добавок была взята часть катализатора № 3 и в этот катализатор введена сода.

Неработавший катализатор на крилеистере тонким слоем был разложен на стекло и каждый кусочек омачивался 10% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После этого катализатор подсушивался два часа при комнатной температуре и два часа в сушильном шкафу при  $T^{\circ} 120^{\circ}\text{C}$ .

Катализатор испытывался в течении 943 часов в интервале температур от 160 до  $400^{\circ}\text{C}$ .

Данные об условиях испытания:

в стеклянной реакционной трубке 8-9 мм; вес 31,25 гр.; объем 25 см<sup>3</sup>. Объемный вес 1,26. Высота катализаторного слоя до загрузки 425 мм, после разгрузки 400. Усадка 5 мм.

Если не считать проскока  $S_{\text{с}}$  в 21 мг на первом часу работы, то в отличие от ~~катализатора~~ катализатора № 3, катализатор № 13, устойчиво очищал водяной газ от  $S_{\text{с}}$  в течении 870 часов. В среднем катализатор очищал от 2 до 4 мг/м<sup>3</sup>. Большие проскоки доходившие иногда до 7-8 мг объясняются техническими неполадками (одновременно не повышалась температура) в 870 часа работы при температуре  $350^{\circ}$  проскоки сразу же стали возрастать в очень значительной степени и не снижались до момента остановки печи. Работа к-ра представлена на рис. № 435.

Испытание подтвердило активирующую роль щелочных добавок и уверенную воспроизводимость активного катализатора-абсорбента.







## 5. Испытание прочих катализаторов.

Хотя Таймырский полуостров располагает достаточно большим запасом железных руд, однако они содержат ценные примеси и в силу этого, вряд ли могут быть использованными в качестве сырья для приготовления катализатора-абсорбента.

Тем не менее в порядке изучения влияния щелочных добавок мы поставили три опыта с так называемой "имангдинской (местной) рудой:

1) катализатор приготовленный только из имангдинской руды с замесом на воде; 2) имангдинская руда с добавкой 10% цемента и 3) имангдинская руда с добавкой 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Помимо опытов с имангдинской железной рудой были проведены испытания известково-железного река, медной проволоки, железа покрытого окисью меди и отработанного ~~не-~~ *Ni-Mn-As* контакта синтеза.

### 51 Катализаторы из имангдинской железной руды.

В отличие от цементной меди имангдинская руда, пропущенная через шаровую мельницу, обладает способностью таблетироваться, а замешанная на воде формоваться. Кусочки катализатора получаемые таким способом недостаточно прочны и для большей связи необходимо вводить связывающие добавки.

#### 511 Катализатор № 75 - имангдинская руда - без добавок.

Железная руда предварительно пропускалась через шаровую мельницу. Из образца такого порошка с содержанием 46,78% путем замеса на воде и формовкой через железную воронку приготовленные колбаски. Последние просушивались 2 часа при комнатной температуре, а затем 2 часа в сушильном



шкафу при  $T^{\circ} 110-120^{\circ}$ . Механическая прочность на раздавливаемость = 660 гр.

Условия испытания таковы: загружен в объеме  $25 \text{ см}^3$  в стеклянную реакционную трубку  $T^{\circ} 8-9 \text{ мм}$  Вес 35,3 гр. объемный вес 1,41. Высота катализаторного слоя: до загрузки 325 мм, после работы 305 мм. Усадка 25 мм.

Катализатор испытывался в течении 116 часов работы в интервале температур от  $150$  до  $300^{\circ}$ . Снят из-за неактивности. До 96 часа работы то-есть до под'ема температуры выше  $300^{\circ}$  катализатор несколько "улучшил" свои очистные свойства и вместо 800-900-1000 мг  $S/\text{м}^3$  газа проскоки уменьшились до 80-90 мг.

Катализатор неактивен.

512 Катализатор № 76 - имангдинская руда с добавкой цемента.

Значительно лучшими механическими свойствами на раздавливаемость обладал катализатор № 76 приготовленный тем же способом, но с добавкой 10% цемента (1893 гр.)

Условия испытания примерно те же, что и у катализатора № 75. Загружено в стеклянную трубку  $\varnothing 6-7 \text{ мм}$  в объеме  $15 \text{ см}^3$  Вес 19,2. Усадки катализаторного слоя не было ( $H=225 \text{ мм}$ ). Испытывался также в течении 116 часов при температурах от  $155$  до  $300^{\circ}$ . Проскоки  $S_{\text{сб}}$  такого же большого порядка как и у к-ра № 75. Снят ввиду полной неактивности.

513. Катализатор № 126 с добавкой соды.

Порошок железной руды был перемешан в сухом виде с 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Смесь замешивалась на воде и формовалась через воронку. Сушка сначала при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при  $115^{\circ}$ . Загружен в стеклянную реакционную трубку  $\varnothing 8-9 \text{ мм}$  в объеме  $25 \text{ см}^3$ . Вес 29,9 гр. Объемный



вес 1,2. Механическая прочность на раздавливаемость 630 гр.

Катализатор испытывался в продолжении часов.

Первые часов катализатор был мало активен и очищая водяной газ от серы только в пределах от 50 до 90% С часа проскоки S снижались до 2-4 мг. В этих пределах катализатор устойчиво работал часов.

Данный катализатор образцом служить не может. Вероятно нужна другая дозировка Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или другая щелочная добавка.

6. Исследование работы отдельных слоев катализатора - тонкой сероочистки.

В стеклянных колонках грубой сероочистки всегда можно раздичить резко очерченную зону черного цвета. Эта зона по мере обработки газоочисткой массы поднимается все даьше вверх по ходу газа до исчерпания своей поглотительной емкости. Анализы на содержание горючей серы в отработанной массе грубой сероочистки показывают убывающую кривую содержания S снизу вверх по длине слоя. Наиболее насыщенные серой оказываются нижние слои расположенные при входе газа (см. отчет ЛИИТ 1945-28)

Несколько иначе обстоит дело с кековыми катализаторами-абсорбентами на тонкой сероочистке. Реакционные трубки с отработанным катализатором по окраске разграничены на ряд зон. Верхняя, т.е. первая по поступлению газа зона имеет рыжий цвет постепенно переходящий в бурый и лишь последние зоны т.е. наиболее близкие к выходу газа окрашены в черный цвет.



Для исследования данного явления взят катализатор из неактивного века БЗЗ исходя из того, что его меньшая каталитическая активность будет обуславливать более замедленные переходы окрасок различных слоев катализатора.

В две последовательно соединенные стеклянные реакционные трубки загружен вековый катализатор № 114 приготовленный обычным способом

			до загрузки	после опыта.
Высота слоя I	трубки	в мм	325	225
" "	II	" " "	290	180

Газ поступал по 7 литров в час снизу вверх по первой трубке и сверху вниз по второй трубке. Катализатор давал большие проскоки  $S_{0.5}$  от 800 до 1700 мг/м<sup>3</sup>. Испытание производилось в интервале температур 195-280°C в продолжении 248 часов.

При разгрузке оказалось, что нижняя часть первой (по ходу газа) реакционной трубки имела рыжий цвет, а нижняя часть второй реакционной трубки (у выхода газа) - черный цвет. Катализатор разгружался по зонам и в каждой зоне определялась  $S_{0.5}$  по Эшко.

№ труб-ки	№ зоны	Длина слоя в мм	$S_{0.5}$ в %	
	I	80	10,60	Состояния $S_{0.5}$ в разных слоях катализатора-абсорбента резко отличается от насыщенных $H_2S$ газочистой массы грубой сероочистки и имеет свою специфическую особенность, которую надлежит исследовать в 1947 году.
	II	80	8,97	
	III	65	26,49	
	IV	90	20,99	
	V	90	29,74	



## 7 Выводы

1. Показано, что длительное хранение каталитора БЭЗ под открытым небом ведет к изменению его свойств и приготовленный из него ранее разработанным методом катализатор непригоден для тонкой сероочистки.

2. Установлено, что к причинам дезактивации каталитора БЭЗ нельзя отнести содержание абсолютной влаги, режим сушки, способ формовки, крупность кусочков катализатора, механическую прочность и объемные веса.

3. Показано, что применением щелочных добавок, из дезактивированного каталитора БЭЗ может быть получен активный катализатор для тонкой сероочистки газа. Наиболее активной добавкой является  $K_2CO_3$  затем  $Na_2CO_3$  и, наконец  $CaO$ .

4. Проведены опыты применения цементной меди в качестве сырья для приготовления очистной массы тонкой сероочистки. Установлено, что добавление к цементной меди  $CaO$ ,  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  дает возможность приготовить достаточно прочные кусочки катализатора, очищающие газ до содержания в нем серы не  $> 5 \text{ мгр/м}^3$ , что вполне достаточно для применения на 1-й ступени сероочистки.

5. Проведены первые опыты применения в качестве очистной массы для приготовления катализаторов тонкой сероочистки железной руды месторождения "Имангда", показавшие, что без активирующих добавок катализатор неактивен.

6. Проведено исследование работы отдельных слоев катализатора тонкой сероочистки, требующее дальнейшей работы.



## 8. Очистка газа от углеводородов

### 81. Литературные данные.

Еще в 1928 году в одном из предварительных сообщений / *Bum. Chem.* 9,21 1928. / Г. Тронш и Г. Кох, сообщая свои первые ориентировочные опыты, показали, что помимо олефиновых и парафиновых углеводородов синтетический бензин содержит также и ароматик: бензол и толуол. Бензол был найден путем непосредственного нитрования по Вельштейну, а также вымораживанием соответствующей фракции. Содержание бензола в фракции 72-87° составило 8%, что означает содержание бензола в исходном бензине 0,1%.

Была выделена также толуольная фракция с температурой кипения 100-110°, отличающаяся своим высоким удельным весом. Присутствие толуола было доказано обработкой водным раствором перманганата калия по Ульману и Узбашьяну, причем была получена бензойная кислота с температурой плавления 122°. Смешанная проба депрессии не давала. Нитрованием по Вельштейну был получен 2,4 динитротолуол, который после однократной перекристаллизации из сероуглерода имел температуру плавления 70-70,5°; причем смешанная проба с продажным препаратом депрессии не давала.

Если принять содержание толуола во фракциях 103,5-117° за 16,5%, что вытекает в грубом приближении на основании удельного веса и элементарного анализа, то содержание толуола в синтетическом бензине следует считать равным 0,4-0,5%.

После этого сообщения, вплоть до начала отчетного года известные нам литературные данные по затронутому вопросу не только не внесли ясности, но ставили под сомнение выводы Тронш и Кох.

В работах 1934 года С. Цунока и К. Фудзимура указывали, что в результате исследования химического состава синтина (полученного на окислых катализаторах  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ )



нафтенных и ароматических углеводородов не обнаружено ни в бензине, ни в масле.

При исследовании авторы пользовались <sup>сб</sup>методом обработки дымящей азотной кислотой и определением анилиновых точек по Гарнеру.

В работах 1935 года С.Пунеева и И.Мурата так же утверждали, что ароматических углеводородов в бензине обнаружено не было. Для определения состава бензина авторы избрали метод обработки дымящей азотной кислотой по Гарнеру для анализа непредельных и ароматических углеводородов и метод определения анилиновых точек по Гарнеру, для анализа нафтенных и парафиновых углеводородов.

В сообщении Е.Н.Фирсановой (химия твердого топлива 8.822-902 1937 г.) об исследовании состава синтина получаемого в СССР над сплавными катализаторами указывалось, что ароматических и нафтенных углеводородов не найдено.

Как уже указывалось выше только в первой половине отчетного (1946) года нами были получены предварительные сообщения об итогах работы немецких заводов ИХТ. Впервые в этом сообщении мы встретились с термином "тончайшая" очистка газа т.е. очистка газа от ароматических углеводородов, образовавшихся в процессе газификации. В чрезвычайно лаконичной форме сообщение сводилось к следующему:

«<sup>x)</sup>пределение конденсата в газе производилось либо применением низких температур, либо адсорбцией активированным углем и последующей десорбцией. Конденсат состоит преимущественно из углеводородов ароматического ряда (бензол, толуол, ксилол, нафтаген) с примесью органических сернистых соединений (сероуглерод, тиофен, тиотол). Содержание серы в конденсате достигает 0,6%. Среднее содержание конденсата в синтезгазе, по данным одного немецкого завода, за годы 1941-1943 составило 0,25 г/м<sup>3</sup> газа.



Смесь выделенных углеводородов названа немецкими учеными "конденсатом".

В сообщении указывалось, что выходы жидких углеводородов на кобальтториевом катализаторе при <sup>30</sup>сводном от конденсата синтегазе <sup>3</sup>увеличиваются на 9,5-13%. Пробег катализатора в этих условиях увеличивался втрое против обычного (9 месяцев вместо 3-х месяцев). Конденсат в основном пропускается через тонкую сероочистку и только часть заключенных в конденсате органических соединений расщепляются и связываются очистной массой, для чего требуется более высокая температура очистки. Конденсат действует отрицательно на тонкую сероочистку затрудняет ее работу и вредно отражается на катализаторе синтеза.

## 82. Направление работ в 1946 году.

С целью качественного и количественного исследования углеводородов, содержащихся в синтегазе (конденсат) были проведены опыты по следующим направлениям:

- 1) Получение углеводородного конденсата применением низких температур;
- 2) Получение углеводородного конденсата методом адсорбции активированным углем;
- 3) Количественные определения сернистых соединений в конденсате.

Исследования проводились с водяным газом до тонкой сероочистки и с водяным газом после печей тонкой сероочистки.

## 83. Выделение из синтегаза углеводородов методом глубокого охлаждения.



Схема  
Установки по управлению углеводородного конденсата.

Рис N 831.





831 Описание схемы.

Схема установки по выделению из сйгаза углеводородов охлаждением до температуры жидкого воздуха представлена на рис. 831.

Газ из рассивверов пропускался сначала через колонки, наполненные шмотным кирпичем пропитанным медным купоро- сом, назначение которой - поглотить сероводород.

Затем газ очищался от углекислоты, для чего он про- пускался последовательно:

1) колонку с сухим адким натром, 2) три склянки Тицен- ко с раствором  $\text{NaOH}$  1:3, 3) абсорбер с раствором едкого натра.

Для контролирования полноты очистки сйгаза от угле- кислоты была установлена промывалка Петри, наполненная  $\text{Ba(OH)}_2$

После этого, для осушения, газ проходил через 2 ко- лонки с плавленым  $\text{CaCl}_2$  и затем через колонку с  $\text{P}_2\text{O}_5$

Необходимость осложнения установки очистными устрой- ствами вызывалась затруднениями, которые могли создавать  $\text{CO}_2; \text{H}_2\text{S}$  и пары воды при охлаждении до температуры жидкого воздуха. Переходя в охладительной системе в твер- дое состояние они могли закупорить систему, а при нагрее- вании конденсата после размораживания до комнатной темпе- ратурн, испаряясь в первую очередь будут увлекать с со- бой сконденсированные углеводороды, что приведет к иска- жению результатов.

Очищенный от  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$  и паров воды газ проходил зме- евик, погруженный в жидкий воздух. Жидкий воздух был за- лит в сосуд Дьюара, который по мере испарения пополнялся.



По выходе из змеевика газ сжигался в горелке Бунзена.

Экспликация к схеме.

- 1) Исходный газ из реэвиверов;
- 2) Колонка с ламотным кирпичем, пропитанным медным купоросом;
- 3) Колонка с обезвоженным  $\text{NaOH}$  для поглощения  $\text{CaO}$ ;
- 4) Три склянки Тищенко с  $\text{NaOH}$  (1:3) для дополнительной очистки от  $\text{CO}_2$ ;
- 5) Абсорбер с  $\text{NaOH}$  для поглощения оставшихся следов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- 6) Промывалка Петри с  $\text{Ba(OH)}_2$  как индикатор на пропуск  $\text{CO}_2$ ;
- 7) Две колонки Фрезениуса с плавленным  $\text{CaCl}_2$  для просушки газа;
- 8) Колонка Фрезениуса с  $\text{P}_2\text{O}_5$  - для поглощения остаточной влаги;
- 9) Реометр для измерения газа;
- 10) Змеевик опущенный в сосуд пара с жидким кислородом;
- 11) U-образная трубка с активированным углем, для контроля прококов конденсата.
- 12) Горелки Бунзена, для сжигания очищенного газа.

§311 Подготовка к опытам.

После монтажа установки система проверялась на герметичность и по реометру была установлена наиболее эффективная скорость прохождение газа. Наблюдения во время предварительного испытания системы показали, что замену отработавших поглотителей (гл. обр. щелочи), систематическое пополнение двара жидким кислородом по мере его выкипания и наблю-



дение за исправностью газового потока вполне может быть обеспечено тремя лаборантами группы сероочистки, ведущими одновременно аналитический контроль печей для испытания сероочистных катализаторов при круглоосуточной работе системы. В обязанности лаборантов также входило ведение рабочего журнала по конденсации газа с ежечасной отметкой к-ва пропущенного газа.

#### 8312 Первый опыт вымораживания.

Первый опыт проводился на установке, которая отличалась от схемы (рис. 83) отсутствием колонны с шамотным кирпичем пропитанным медным купоросом.

Опыт продолжался 107 часов. За это время пропущено 1830 л. газа. Из-за возросшего сопротивления система останавливалась два раза: после 27 часов работы, и после 88 часов.

После окончания опыта газ перекрывался и змеевик вытаскивался из двара с жидким кислородом. Затем змеевик укреплялся на штативе, при чем его входная часть соединялась с газометром наполненным водой, а вторая входная часть наглухо закрывалась. По мере нагревания змеевика до комнатной температуры часть конденсата из жидкого состояния переходила в газообразное и заполняла газометр. По мере поступления газа вода в газометре заметно мутнела и на обросе явно ощущался запах сероводорода.

Всего за 107 часов работы при пропускании 1830 л. водяного газа собрано в газометре 1,75 л. газа. Из газометра взята проба и аппаратом ВТИ было поглощено щелочью 10,3%.

Конденсат вводился со змеевиком. Привес конденсата составил 0,65 гр. на 1830 л. пропущенного газа, т.е. содержание конденсата в водяном газе взятом непосредственно из ресиверов (минуя грубую и тонкую сероочистку) следует считать =  $0,35 \text{ гр/м}^3$ .



8313 Второй опыт вымораживания.

Во время опыта были допущены большие проскоки углекислоты, а поэтому при нагревании змеевика с конденсатом до комнатной температуры в газометре собрано 3,3 л. газа. На аппарате ВТИ поглощено щелочью 45,6% газа, т.е. Второй опыт продолжался 49 часов. За это время пропущено газа 900 л. Привес отогнанного конденсата составил 0,27 гр., т.е. 0,30 гр./м<sup>3</sup> газа.

8314 Третий опыт вымораживания.

Опыты № 1 и 2 проводились на установке отличавшейся от схемы отсутствием специального поглотителя для  $H_2S$ . Едкая щелось достаточно полно поглощая углекислоту допускала большие проскоки  $H_2S$ . Для выяснения вопроса в какой мере  $H_2S$  являлся результатом проскока т.е. неполноты поглощения щелочью или же следствием разложения органических сернистых соединений в виде газометра была включена в систему колонка с намотным кирпичем пропитанным медным купоросом. Колонка поставлена перед склянками с жидкой едкой щелочью. Во время опыта по мере отработки по направлению газового потока снизу вверх резко выделялась в почерневшая зона. Опыт продолжался 58 часов. Пропущено газа 1000 литров. За это время собрано конденсата 0,3 гр., т.е. 0,30 гр./м<sup>3</sup> газа.

При нагревании змеевика до комнатной температуры в газометре собрано газа 0,6 л. Данные газового анализа:  $CO_2 + H_2S = 48\%$  и  $O_2 = 1,5\%$ . Очевидно уменьшение объема собранного при нагревании змеевика газа шло за счет сероводорода, который полностью поглощался медным купоросом, о чем свидетельствовала не черневшая на выходе из колонки Рв-бумажка.



832 Опыт отгонки конденсата из эмеевика  
водородом.

Для опыта собрана установка состоящая из:

- 1) промывалки с водой по которой устанавливалась сила водородной струи;
- 2) эмеевика с конденсатом опущенного в железный сосуд с кипятильником;
- 3) холодильника с температурой охлаждения  $-22^{\circ}\text{C}$  (сосуда наполненного смесью снега с *NaCl* и сифоном для стока тающего льда);
- и 4) промывалки с водой для контроля за пузырьками газа.

Отходящий газ выбрасывался за окно. Перед опытом был наполнен большой лабораторный газометр емкостью 200 литров водородом из электровани. Проба водорода давалась на анализ на предмет определения в нем  $\text{O}_2$ . При чем в первой пробе оказалось 0,4%, а во второй пробе - 0,3%  $\text{O}_2$ . Отгонка продолжалась два часа до улетучивания последних следов конденсата. Взвешивание отогнанного конденсата подтвердило к-во конденсата определенного по привесу эмеевика. В отогнанном конденсате определены физические константы: удельный вес, рефракция, а также общая S

833 Результаты опытов по вымораживанию.

Полученный конденсат имел светложелтый цвет и на дне пробирки оказались выпавшими твердые, черного цвета, частицы. Количество конденсата в исходном водяном газе полученном вымораживанием в гр. на  $\text{M}^3$  газа составили:

I опыт	- 0,35	
II -"	- 0,30	в среднем - 0,32 гр/ $\text{M}^3$
III -"	- 0,30	

Удельный вес = 0,85.

Рефракция = 1,474.



#### 84. Выделение углеводородной адсорбцией активированным углем.

Параллельно с выделением конденсата методом глубокого охлаждения проводились опытно-адсорбции конденсата активированным углем с последующей десорбцией перегретым паром. Этот метод дал те же результаты с количественным содержанием конденсата в водяном газе. Относительно более простые средства и меньшая громоздкость получения конденсата адсорбцией послужили поводом к прекращению опытов с применением низких температур, тем более, что регулярное получение жидкого воздуха представляло значительные затруднения.

##### 841 Опыт с водяным газом до сероочистки.

##### 8411. Получение конденсата на лабораторной установке синтеза.

Железный адсорбер  $\varnothing=75$  мм  $l=300$  мм, применяемый нами для улавливания легкокипящих продуктов синтеза на лабораторной установке, загружался 240 граммами активированного угля и включался в газовую линию установки синтеза до печи тонкой сероочистки. Опыт продолжался 19 суток. Количество прошедшего через адсорбер газа регистрировалось ежечасно в журналах на основе отчетов газовых часов. За время опыта пропущено 51.505 л. газа.

Для отгонки конденсата была использована десорбционная установка синтеза, состоящая из кипятильника, пароперегревателя, холодильника, приемника для конденсата и газометра. Вначале адсорбер нагревался электричеством до  $275^{\circ}\text{C}$  то-есть до момента появления жидких продуктов отгонки (вместо шедших газообразных). С этого момента был включен кипятильник. С пуском перегретого пара температура абсор-



бара снизилась до 250°C и наблюдалась равномерная отгонка жидких углеводородов. В газометр собрано 6,6 литров газа. Отогнано конденсата 14,5 см<sup>3</sup>. Таким образом в 1 м<sup>3</sup> водородного газа до тонкой сероочистки содержится конденсата 0,31 см<sup>3</sup>. Принимая удельный вес конденсата равным 0,85 получим 0,26 гр/м<sup>3</sup>.

#### 8412 Получение конденсата на полужаводской установке синтеза.

На полужаводской установке синтеза до печей тонкой сероочистки включалась в газовую линию адсорбционная установка из 6-ти адсорберов размеры которых те же, что и в § 8411. За время опыта пропущено 40 м<sup>3</sup> газа. На десорбционной установке отогнано 11,9 мл. конденсата. Принимая удельный вес конденсата равным 0,85 получим 10,1 гр., что означает  $\approx 0,25$  гр/м<sup>3</sup>. Опыт прекращен раньше времени, вследствие технических неполадок на полужаводской установке.

#### 842 Опыты с водяным газом после сероочистки.

Для адсорбции углеводородов применялись те же адсорберы, что и в предыдущих опытах. В опыте с газом после тонкой сероочистки на лабораторной пропущено было 53155 лит. газа в течении 21 суток. Линейная скорость газа считая на свободное сечение при этом составила

$$v = \frac{Q}{S \cdot t} = \frac{53,155}{0,0044 \cdot 21 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 0,5} \approx 0,013 \text{ м/сек.}$$

или 13 мм/сек.

здесь Q - количество пропущен. газа м<sup>3</sup>

S - свобод. сечения адсорбера-м<sup>2</sup>

t - время . . . . . сек.

v - линейная скорость газа \_\_\_\_\_ м/сек.



Время пребывания газа в адсорбере

$$t = \frac{l}{v} = \frac{300}{13} = 23 \text{ сек.}$$

где  $l$  - высота адсорбера.

При десорбции было получено конденсата 6,5 мм или  $6,6 \cdot 0,85 = 5,5 \text{ гр.}$ , что составляет

$$\frac{5,5}{53,1} = 0,10 \text{ гр/м}^3.$$

На ползаводской установке было установлено 6 адсорберов. Через каждые два адсорбера последовательно пропусклось по  $0,5 \text{ м}^3/\text{час}$  газа. За время опыта пропущено  $300 \text{ м}^3$  газа, конденсата получено 33 мм, что составляет

$$\frac{33 \cdot 0,85}{300} = 0,10 \text{ гр/м}^3$$

Линейная скорость газа составляла

$$v = \frac{0,5}{0,0044 \cdot 3600} = 0,033 \text{ м/сек. или } 33 \text{ мм/сек.}$$

Время пребывания газа в адсорбере.

$$T = \frac{300 \cdot 2}{33} = 18 \text{ сек.}$$

#### 843. Результаты опытов по адсорбции конденсата.

Удельный вес и рефракция полученного методом адсорбции - конденсата те же что и полученные методом вымораживания. Конденсат полученный на лабораторной установке синтеза и на ползаводской так же обладал одинаковыми физическими константами. Количество гр. на  $1 \text{ м}^3$  газа полученного конденсата на лабораторной и на ползаводской установках, также принято одинаковыми. В общем можно считать, что конденсата в водном газе до сероочистки  $= 0,26 \text{ гр/м}^3$

" " " " после тонкой сероочистки  $= 0,10 \text{ гр/м}^3$

$$d_4^{20} = 0,85, \text{ рефракция } = 1,474;$$

Лаборатория не располагала аппаратурой для точной фракционировки малых количеств вещества. Поэтому 10 мл конденсата были разогнаны в маленькой колбе Вюрца. Результаты раз-



гонки представлены в таблице № 843.

Таблица № 843

Выкипаемость конденсата.

№ фрак.	Температура	Колич. г	Уд. вес	Коэф. реф	Примечание
1	110°	2,5	0,8348	1,4737	Начало кипения
2	136°	3,5	0,8458	1,4752	50°.
3	145°	3,2	0,8618	1,4762	

Конденсат начал кипеть при 50° и выкипал равномерно без заметных температурных скачков.

Точка отвечающая температуре кипения бензола, не отмечена по недосмотру обслуживающего разгонный аппарат персонала. Удельные веса фракций ниже, чем следовало бы ожидать для соответствующих ароматиков, что является следствием условий разгонки (однократное испарение). Все же они значительно выше, чем отвечающие данным температурам кипения уд. веса парафиновых, этиленовых и алициклических углеводородов, на основании чего мы делаем заключение, что главная составная часть конденсата - ароматические углеводороды.

85 Сернистые соединения в жидких углеводородах.

Общая сера в конденсате определялась ламповым способом. Определенное количество конденсата в смеси с этиловым спиртом сжигалась в лампочке введенной в пар абсорбера. Далее методика определения остается той же, что и при определении S в очищенном газе. Абсорбционной жидкостью для поглощения SO<sub>2</sub> служил 3% раствор NH<sub>3</sub> (если S менее 0,5%) и 0,025 N раствор KOH - если в конденсате S составляла больший процент. Перед опытом



производилось определение  $S$  в этиловом спирте и при расчетах эта поправка учитывалась.

Полученные данные представлены в таблице № 85.

Таблица № 85

Содержание серы в конденсате.

№ п/п	Наименование пробы.	S, абз	
		мг/гр	в %
1	Конденсат полученный выморажива- нием исходного газа	10,8	1,08
2	" - с лаборат.установки до серо- очистки	5,4	0,54
3	" - с полузаводской установки до сероочистки	5,6	0,56
4	" - с лаборат.установки После сероочистки	1,95	0,19
5	" - с полузаводской устан. После сероочистки	8,25	0,32.

#### 86. Заключение.

Исследуя состав синтина Т. Фишер обнаружил в нем ароматические углеводороды, содержание которых определено им равным 0,5% считая на бензин. Ни один из других исследователей, занимавшихся этим вопросом, не смог выделить из синтина ароматиков.

Мы склонны считать правильным сообщения Фишера о том, что в синтине имеются ароматические углеводороды, но образование их в процессе синтеза нам кажется очень маловероятным и никак не увязывается с нашими представлениями о механизме синтеза.

Тот факт, что ароматики, содержащиеся в сизгазе в основной массе проходят тонкую сероочистку не разлагаясь, дает



нам право предположить, что найденные Фишером в синтине ароматические углеводороды не синтезированы на контакте, а образовались в процессе ее газификации, прошли все звенья установки синтеза не изменяясь и уловились затем активированным углем.

В пользу нашего представления говорят следующие обстоятельства. Количество ароматических углеводородов, найденное Фишером в синтетическом бензине равно 0,5%. Если отнести его ко всему синтину, мы получим 0,25%. Выход синтина составлял около 100 гр/м<sup>3</sup> н. газа. Таким образом 1 м<sup>3</sup> газа давал - 0,25 гр. ароматических углеводородов, т.е. как раз то количество, которое согласно нашим исследованиям и данным немецких заводов, содержится в исходном сифазе.

Это весьма важное обстоятельство служит подтверждением предложенной нами гипотезы каталитического синтеза углеводородов, которая давая объяснение образованию углеводородов с открытыми цепями, исключает возможность получения циклических углеводородов.

Работа, проведенная нами по исследованию природы углеводородов, содержащихся в сифазе, показала возможность количественного улавливания их активированным углем, при чем было установлено, что количество их и состав те же, что и на действующих заводах в Германии.

Весьма важный вопрос - влияние этих углеводородов на продолжительность работы катализатора - не мог быть поставленным нами на разрешение, т.к. мы не могли занять для этой цели имеющееся оборудование, не сняв с программы работ другие исследования по *катализу*. По той же причине не исследовалось влияние их на выход жидких углеводородов.



Тем не менее, основываясь на данных немецких заводов на полужаводской установке предусмотрена очистка газа от углеводородов адсорбцией активированным углем, где будет установлен их выход в полужаводском масштабе и накоплены значительные количества для физико-химической характеристики.

### 9. В ы в о д ы.

1. Проведены опыты выделения углеводородов из газа методом глубокого охлаждения и адсорбцией активированным углем.

2. Определено содержание углеводородов и газа перед тонкой сероочисткой и после тонкой сероочистки, которое соответственно равно 0,26 гр/м<sup>3</sup> и 0,10 гр/м<sup>3</sup>.

3. Установлено, что основное количество углеводородов содержащихся в газе состоит из ароматиков.

Определено содержание серы в углеводородах, выделенных из газа.

### Л и т е р а т у р а.

1. Отчет ЛИЖТ за 1944 год.
2. Отчет ЛИЖТ за 1945 год.
3. Предложения и отзывы бригады специалистов по отчету ЛЖТ за 1944 год.
4. Предложения и отзывы            "-        "-            за 1945 год
5. Основные показатели по синтезу бензина в Германии, изд. НТО Главгазтопром и Гипрогазтопром 1945 г.
6. Аронс. Сера, извлечение из промышленных и отбросных газов (1940г.)
7. Г. Нусиков. Методы извлечения серы из промышленных газов (1933г.)
8. Косолапов и Мышко. Авторское свидетельство № 3046.



9. Берль-Лунге. Физико-технические методы исследования  
т.1У 1940 г.
10. А.Г.Каватин. Основные процессы и аппараты химической  
технологии.
11. О.Р. елен. Удобрения. Brennst. Chem. 12. 315-312 (1931)
12. Г.Тропш и Г.Кох. Продукты реакции: состав, свойства, исполь-  
зование 10,337-346 (1929)
13. Г.Тропш и Г.Кох ( 9,21.1928)
14. Ф.Фишер. Успехи в области химической очистки газов...  
В.221-225 (1927)
15. С.Пунеока и И.Мурата [J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) 38,  
212 В-217 В/1935)
16. С.Пунеока и К.Фудзимуро [J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) 37, 49В-  
51В 1934)
17. Эадус, Казанский и Зелинский - Известия академии Наук  
1941 № 1
18. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика
19. Тредвел Аналитическая химия т.П (1934)
20. Кольтгоф и Сендел. Количественный анализ (1941)
20. Гиллебранд и Дендель. Практическое руководство по  
неорганическому анализу.
- ✓ 22. Лудинин. Физико-химические основы сорбционной техники  
(1935)
23. Справочник коксо-химика 1 ч 3 (1937г.)



II

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА.

Руководитель темы

Ю.Л.ПОЛЯКИН.



70

И.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА БЕНЗИНА.  
=====

Руководитель темы : Ю.Л. Полякин.



Направление работ в 1945 году.

Основным направлением работ по катализаторам бензина являлась разработка в укрупненном масштабе промышленного метода приготовления активного и устойчивого контакта из технических материалов (дешевых и по возможности местных) с хорошей воспроизводимостью отдельных партий.

С самого начала своего существования лаборатория работала почти исключительно над *Ni-Mn-Al* контактом. В 1945 году основная задача нами была решена. Выхода жидких углеводородов на никелевом контакте достигали 75% от теории при хорошей воспроизводимости отдельных партий.

Нормальный контакт был описан давно и изучался многими исследователями, однако еще в 1943 году его нельзя было применить в промышленных условиях по ряду причин: применение перекиси водорода, плохая воспроизводимость, склонность к метанированию и т.п.

В Германии нормальный контакт не нашей промышленного применения и заводы синттина работали на значительно более дорогом и дефицитном кобальт-ториевом контакте.

Детальная и кропотливая работа по изучению нормального контакта, проведенная в нашей лаборатории, показала, что он безусловно может применяться для промышленного производства и обладает рядом существенных преимуществ сравнительно с другими контактами. (См. отчет ЛИИТ за 1944 и 1945 г.г.).

До 1946 года мы не ставили себе целью открытие новых составов катализаторов, содержащих другие недопытанные компоненты, ибо такая работа не помогла бы нам в решении основной практической задачи - освоения процесса синтеза в крупном масштабе.

На 1/1 1946 года оставались нерешенными следующие



основные вопросы работы нормального контакта: длительность жизни, методы регенерации и возможность замены поташа содой.

Первые два вопроса должны быть решены только в укрупненном полужаводском масштабе. Последний вопрос решался в лаборатории в текущем году и дал положительный результат.

В 1945 году пользуясь обширным литературным экспериментальным материалом по катализаторам синтеза бензина, а также нашими наблюдениями мы построили адсорбционно-струйную гипотезу каталитического синтеза углеводородов. Эта гипотеза дала возможность, вместо эмпирического опробования бесконечных вариантов различных соотношений компонентов катализаторов и методов приготовления, обосновано выбирать компоненты и условия, необходимые для достижения максимальной активности.

Пользуясь этой гипотезой в 1945 году мы добились получения выходов 75% от теории на нормальном низелевом контакте, а в отчетном году нашли совершенно новые железные контакты, дающие выхода жидких углеводородов 75-80% от теории.

Процесс синтеза, сопровождаясь значительным тепловым эффектом, требует хорошего отвода теплоты реакции. В противном случае реакция идет в сторону образования газообразных углеводородов, гл. обр. метана. Этому вопросу было уделено внимание в 1945 г. и тогда же сделаны первые шаги к улучшению работы катализаторного слоя путем регулирования температуры синтеза по отдельным зонам.

Начатая работа имеет огромное значение, т.к. правильное решение поставленной задачи должно дать возможность значительно интенсифицировать процесс синтеза и дать материал, необходимый для конструирования реакционных аппаратов наиболее рационального типа.



Этот вопрос требует теоретических расчетов отвода теплоты реакции из реакционной зоны и не может быть решен без экспериментального исследования работы отдельных участков катализаторного слоя. Последнему в отчетном году было уделено достаточное внимание.

Исследование работы катализаторного слоя при различных температурах и сделанные на основании полученных данных расчеты позволили наметить основные пути интенсификации процесса синтеза.

### 1. Изучение никелевого контакта.

#### 1.1. Методика и аппаратура испытания катализаторов.

Методика испытания катализаторов в основном осталась прежней (см. отчет ЛИИТ за 1944 г. стр. 88-91), т. е. испытание катализаторов производилось в интервале температур 170-200° через каждые 5°. Длительность испытания при каждой температуре составляла не менее 24 часов. Применяемая объемная скорость реакционного газа 100, считая на невосстановленный катализатор.

Кроме двух блочных печей на десять реакционных труб в работе находился трубчатый реактор с водяным охлаждением на 7 труб (см. рис. 131).

Для испытания катализаторов в реакторе с водяным охлаждением катализатор восстанавливался водородом при  $T^0 = 450^{\circ}\text{C}$  в трубках, помещенных в чугунный или алюминиевый блок. После снижения температуры трубки вынимались, катализатор выгружался в сыттин и мокрым загружался в трубки реактора с водяным охлаждением при пропускании водорода через трубки. Температура повышалась до 170° в токе водорода, после чего впускался синтез-газ.



В 1946 г. восстановление катализаторов производилось следующим образом:

Трубки с катализатором нагревались в блочной печи при закрытых входных концах. При этом углекислота, выделяющаяся при нагревании вытесняла находящийся в трубах воздух и поэтому при впуске водорода не могла образоваться взрывчатая смесь. Нагревание до  $450^{\circ}\text{C}$  производилось в течение 8 часов.

Водород пропускался с об'емной скоростью 200 в течение 6 часов и затем 2 часа с добавлением аммиака. После этого восстановление считалось законченным и начиналось снижение температуры под давлением водорода.

Оказалось, что несмотря на все предосторожности при отгонке бензина на установке десорбции (см. отчет НИИТ за 1944 г. стр. 91) имели место значительные потери бензина и все выходы приведенные нами, были сильно занижены.

Только в середине 1946 года нами был изменен метод отгонки.

Отгонка производилась на установке изображенной на рис. 112А.

Экспликация к рис. 112А.

- 1) Парообразователь,
- 2) Кипятильник,
- 3) Электротрубчатая печь.
- 4) Трехходовой кран,
- 5) Абсорбер с активированным углем,
- 6) Электронагреватель,
- 7) Холодильник с медной трубкой,
- 8) Приемник,
- 9) Газометр с раствором щелочи для улавливания газа,



# Схема установки десорбции бензина

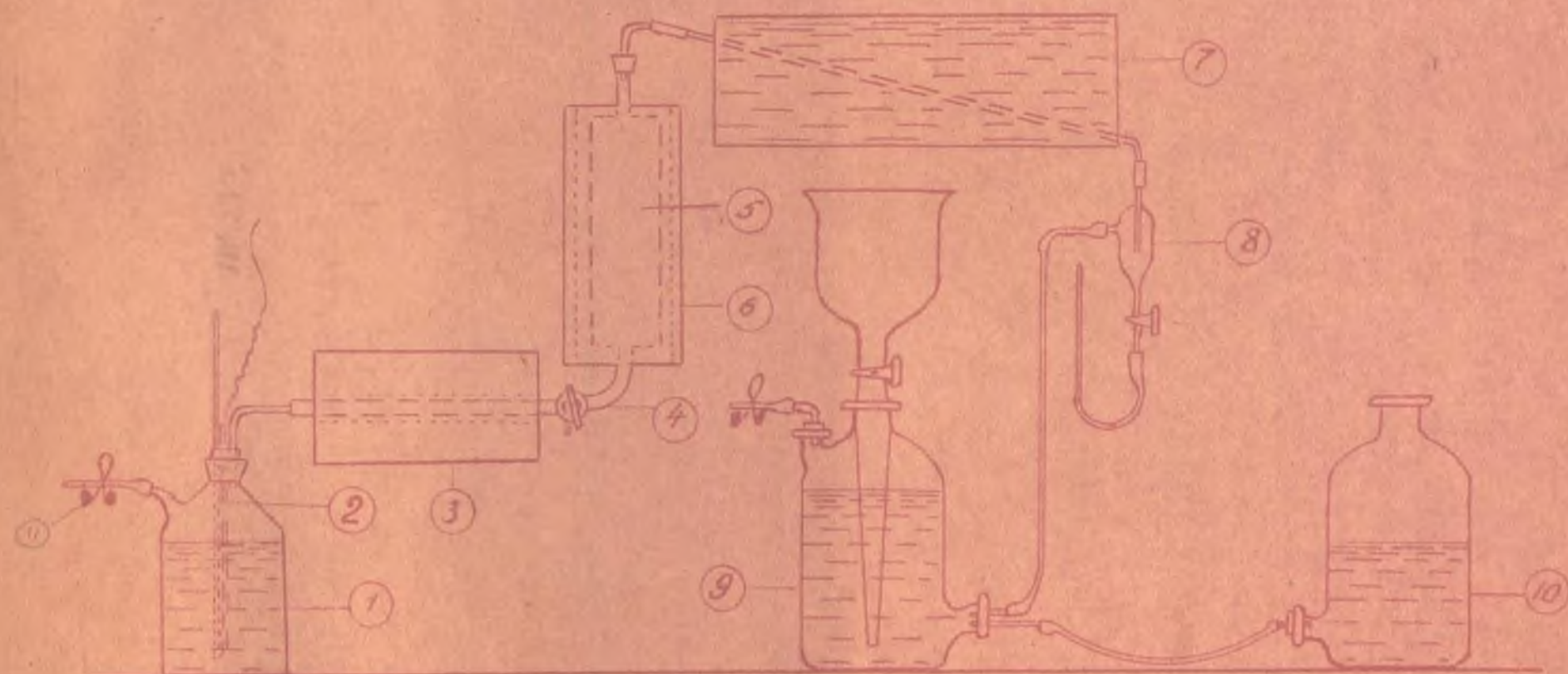


Рис 112 А.



10) Уравнительная склянка,

11) Винтовой зажим.

Адсорбер вставлялся в электронагреватель и соединялся при помощи винтовой нарезки с  $\frac{1}{2}$ " железной трубкой, находящейся в электропечи, нагреваемой до  $T^0 = 600^0$ . Верхний тубус адсорбера соединялся с холодильником и десорбция начиналась без подачи пара, чтобы по возможности полнее отграничить начальный период десорбции ( $CO_2$ , газообразные углеводороды) от последующего периода десорбции жидких углеводородов. Пар давался только тогда, когда начинался отгоняться бензин, после тщательной продувки паром всех емкостей от парообразователя до адсорбера через трехходовой вран 4.

Закрытый приемник 8 до отгонки соединялся резиновой трубкой с газометром 9.

Кран приемника 8 во время отгонки не закрывался. При таком методе работы отгонку вначале следовало вести медленно чтобы жидкость из приемника не выбросило через сливную трубку при сильном повышении давления. Медленная отгонка обеспечивала более полную конденсацию бензина до поступления газа в газометр.

Скорость отгонки регулировалась количеством выбрасываемого пара из парообразователя при помощи винтового зажима 11.

Количество газа замерялось в градуированном газометре и анализировалось на аппарате ВТИ, при чем определялись  $CO_2$ ,  $O_2$  и  $C_nH_{2n}$  (олефины).

Олефины определялись поглощением концентрированной серной кислотой.



## 12. Приготовление катализаторов.

Методика приготовления никелевых катализаторов подробно описана нами в отчетах за 1944 и 1945 г.г. (См. отчет ЛИИТ за 1944 г. стр. 86-88 и за 1945 г. стр. 88), поэтому описание ее опускается. В 1946 году способ приготовления контактов до стадии формовки ни чем не отличался от метода принятого в конце 1945г..

### 121. Приготовление азотнокислого раствора

Раствор азотнокислых солей никеля, марганца и алюминия приготавлился нами путем совместного растворения металлических никеля и алюминия и природной марганцевой руды в азотной кислоте.

Так как кондицией на медь для катодного никеля является 0,2% Cu, а максимальным допустимым пределом является наличие 0,07% Cu от веса никеля в катализаторе (см. отчет ЛИИТ за 1945 г. стр. 90-92) то особенно важным является вопрос очистки раствора нитратов от меди.

#### 1211 Очистка раствора нитратов от меди.

В 1945 г. нами были испытаны различные методы очистки раствора нитратов никеля, марганца и алюминия от меди и установлена возможность очистки до требуемой степени путем электролиза и высаживания меди никелевым или алюминиевым порошком. При этом выяснилось однако что при большой кислотности раствора очистка почти не происходит, при слишком низкой кислотности начинает выпадать в осадок марганец вследствие гидролиза и соотношение  $Mn:Ni$  понижается. Необходимо было уточнить условия очистки и дать метод пригодный для промышленного применения.

В отчетном году нами испытывался метод очистки от меди у внутренним электролизом.

Для этого в стеклянный стакан помещались электроды:



никелевая и алюминиевая пластинки размером 3x7 см., соединенные медной проволокой.

Раствор нейтрализовался поташем до кислотности 0,5-0,7%, заливался в стакан с электродами и выдерживался при температуре 50-95° в течение 2 часов.

Опыты показали, что температура 50° слишком низка. При этой температуре за 2 часа содержание меди снижается от 0,2 до 0,13% при кислотности 0,7%  $\text{HNO}_3$ . Содержание меди при температуре 75° - 80° и кислотности 0,5%  $\text{HNO}_3$  за два часа можно довести до 0,015%  $\text{Cu}$  без снижения соотношения  $\text{Mn}:\text{Ni}$ .

#### 122. Осаждение катализаторов.

##### 1221. Осаждение содой.

Как показали наши опыты (см. отчет ДИЛТ 1944 стр. 117) перебивка никелевого катализатора мало влияет на его активность. Следовательно можно полагать, что причина неудачи попытки Фишера ( ) заменить поташ содой заключается не в тех небольших количествах солей калия, которые остаются в осадке основных карбонатов и в дальнейшем специфически активируют катализатор, а от каких-то других причин.

В 1945 году мы показали, что при осаждении насыщенных при 20°C раствором соды ( $\sim 18\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) марганец окисляется значительно труднее, чем при осаждении насыщенным при той же температуре раствором поташа ( $\sim 53\% \text{K}_2\text{CO}_3$ ) при одинаковом изынтке осадителя и одинаковой концентрации раствора нитратов.

Причина неудачи попыток Фишера, получить активные никелевые контакты с хорошей воспроизводимостью при осаждении содой, в некоторой степени объясняется недостаточным окислением марганца.



Одним из типов соединений не является. Исследования так-  
 как контакты никель-магний - окись алюминия также получают  
 менее активный при осаждении содой, чем при осаждении пота-  
 шем. В этом случае причина заключается вероятно в недо-  
 статочной щелочности раствора, необходимой для образования  
 активной поверхности никеля, промотированной окисью алюми-  
 ния (см. отчет ЛИИТ 1945г. стр. 226-229).

Что касается кобальтовых катализаторов, то хорошие резуль-  
 таты полученные при осаждении содой могут быть объяснены  
 даже в случае кобальтового катализатора, содержащего мар-  
 ганец. Как показали наши опыты, марганец в кобальт-медно-  
 марганцевых контактах при осаждении окисляется чрезвычайно  
 легко (см. отчет ЛИИТ за 1945 г. стр. 114-115).

Предполагая, что кобальт способствует окислению марганца,  
 мы добавили в обычный раствор нитратов, полученный "совмест-  
 ным" растворением, нитрат кобальта, в количестве 1% кобальта  
 от веса никеля и осаждали катализатор на носителе из соды  
 вместо поташа (170% от теории).

До осаждения раствор нитратов как обычно разбавлялся  
 водой до содержания 40-60 гр. Ni в 1 л.

Один контакт (№ 46) для проверки влияния кобальта осаж-  
 даяся как обычно поташем.

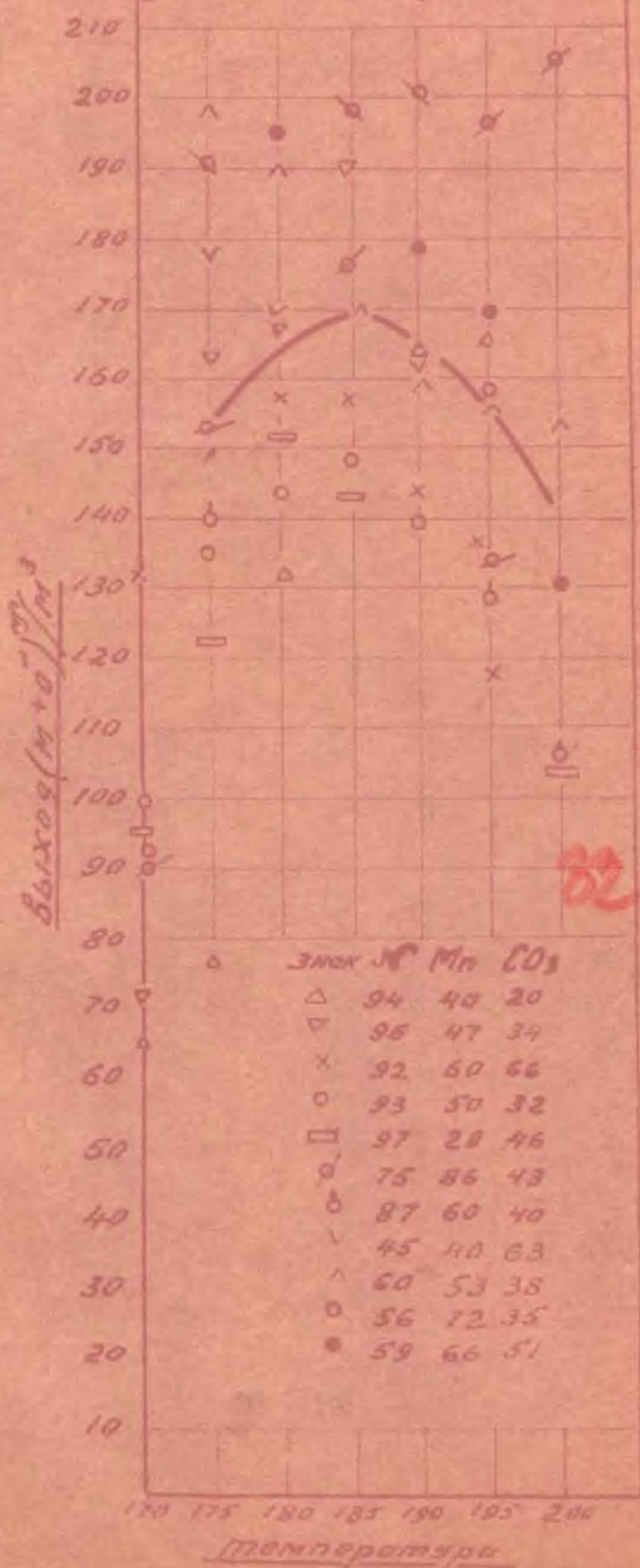
Результаты испытаний приведены на рис. 1221 и в таблице  
 № 1221.

Таблица № 1221.  
 Контакты с добавкой кобальта.

№ пп	№ в-ра	Осадитель	Выход						Примечание
			39	51	104	98	202	95	
1	25	-	39	-	104	98	202	95	Во все ката- лизаторы до- бавлялся ко- бальт в коли- честве 1% от никеля.
2	26	-	43	51	58	37	95		
3	48	-	59		80	41	121		
4	49	-	68	64	90	40	130		
5	46	-			93	62	155		



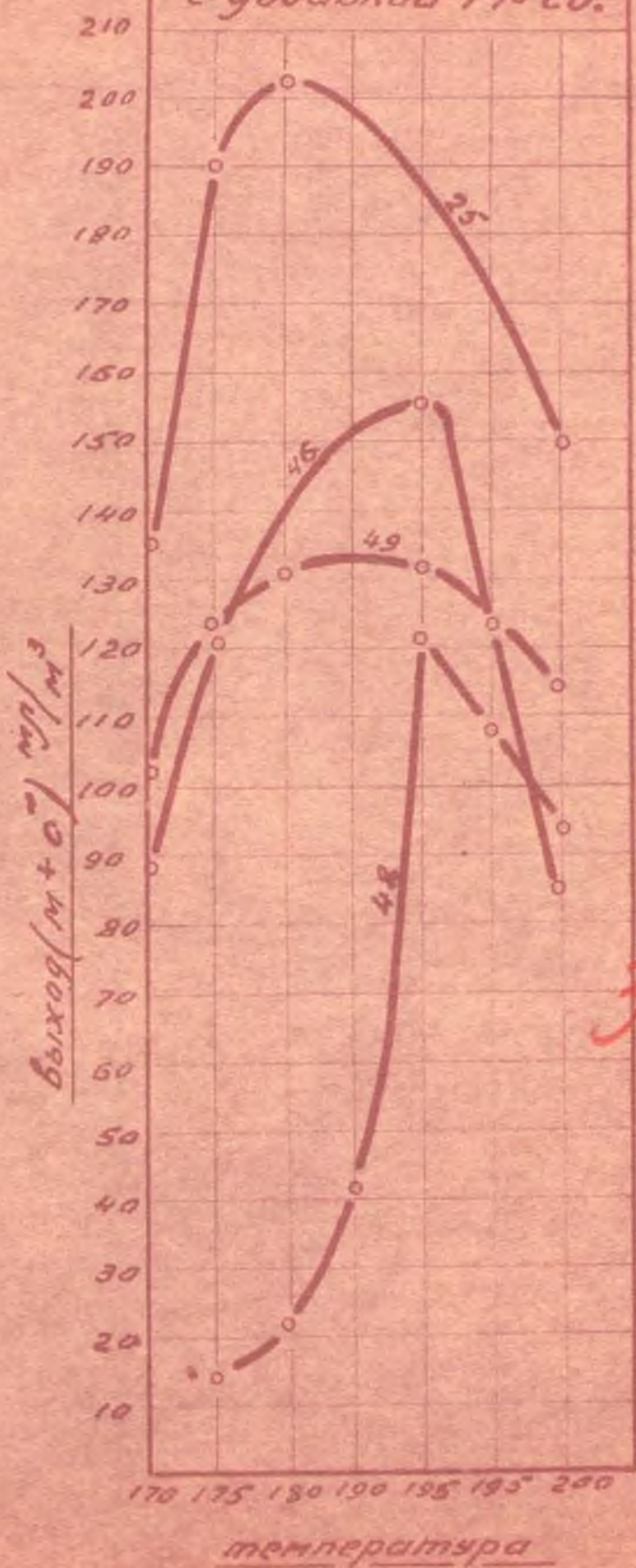
# Воспроизводимость контактов осаж- денных садов.





78-2

Катализаторы,  
осажденные содой  
с добавкой 1% Co.



33

Рис. 1221



Можно видеть, что полученный таким путем контакт № 25 давал до 202 мк мдб/м<sup>2</sup>, т.е. был не хуже лучших контактов, осажженных потаем. Однако воспроизводимость контактов была еще плохой.

Так как введение кобальта было все же нежелательно и теоретически можно было ожидать еще лучшего эффекта при увеличении щелочности раствора применяемого для осаждения, то был проведен ряд опытов в этом направлении.

Для увеличения щелочности раствора при осаждении содой раствор нитратов употреблялся концентрированный без разбавления его водой (~ 100-130 гр.  $\text{Ni}$  в 1 л.) и осаждение производилось раствором соды, насыщенном при  $T^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$ .

При осаждении температура раствора соды поддерживалась не ниже  $40^{\circ}$ , что, как можно видеть из таблицы растворимости соды (№ 1221А), дало возможность увеличить концентрацию раствора соды вдвое.

Таблица № 1221-А.

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	6,8	11,2	17,8	29,0	33,2	32,2	31,7	31,2	31,1

Количество соды взятое для осаждения составляло 400, 250 и 300% от теории.

Результаты испытаний приведены на рис. 1221А и в таблице № 1221Б.



Таблица № 1221-В.  
Активность контактов, осажженных содой.

№ п/п	№ к-ра	% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (от 100г)	Выход.			мл <sup>13</sup>
			м	б	м+б	
1	56	250	98	94	192	72
2	59	300	109	86	195	66
3	60	200	87	110	197	53
4	75	200	87	118	205	86
5	76	250	93	60	153	95
6	87	250	97	51	148	60
7	92	250	91	65	156	60
8	93	250	79	79	158	50
9	94	250	116	50	166	40
10	96	250	97	93	190	47
11	97	250	100	52	152	-

Возможно видеть, что при таком методе работы получаются активные контакты с хорошей воспроизводимостью отдельных партий.

Средний оптимальный выход, полученный при осаждении 11 партий, составлял 170 мл м+б/м<sup>3</sup>. В отдельных случаях выхода на контактах, осажженных содой, превышали 200 мл/м<sup>3</sup>.

Таким образом возможность замены поташа содой при приготовлении никелевого катализатора показана с достаточной очевидностью. Полученные результаты должны быть перенесены на приготовление контактов в промышленном масштабе, чего мы не смогли сделать по причинам технического характера и перенесли эту работу на 1946 год.



# 1221. Скорость осаждения катализаторов.

На немецких заводах осаждение  $Co-Mg-Th$  контакта осуществляется при подогреве реагентов до  $100^{\circ}C$  при чем подача нитратов производится в возможно короткое время, затем следует перемешивание в течение 1 минуты и быстрое отделение осадка.

На этом основании Раппопорт и Грицевич (1) рекомендуют нам проводить осаждение при повышенных температурах и в течение 1-1,5 минуты.

Такие условия осаждения действительно полностью отвечают требованиям теории пересыщения, однако при быстром осаждении "нормального" контакта и немедленном отделении осадка нельзя достигнуть нужной степени окисления марганца, которая как мы показали является одним из основных факторов, влияющих на активность и, кроме того, не будет удален аэрацией аммиак, всегда содержащийся в растворах совместного растворения и снижающий активность катализатора.

Помимо этого вывод о необходимости быстрого осаждения при повышенной температуре вытекающий из теории пересыщения в данном случае не имеет практического значения. Действительно, пересыщение, как избыточная свободная энергия реакции осаждения основного карбоната никеля, определяется уравнением:

$$\Delta F = \Delta F_0 - RT \ln \frac{[Ni^{2+}]^2 [OH^-]^2 [CO_2]}{[Ni(OH)_2 \cdot Ni_2O_3]}$$

Однако, так как произведение растворимости основного карбоната никеля чрезвычайно мало, то осаждение протекает необратимо и величина  $\Delta F$  будет мало изменяться от скорости осаждения.

Тем не менее мы проводили опыты быстрого осаждения катализаторов в течение 1-1,5 минуты, тогда как обычные контакты, имеющие активность 180-200 мл  $m^3/m^3$ , осаждались нами в течение 30-50 минут. После такого быстрого осаждения раствор



нагревался до  $90^{\circ}$ - $100^{\circ}$  и аэрировался в течение 14-16 минут при этой же температуре для окисления марганца и удаления аммиака.

Результаты испытаний приведены на рис. 1222 и в табл. № 1222.

Таблица № 1222

Активность контактов, осажденных в течение 1-1,5 мин.

№ пп	№ к-ра	Время осаждения	темп. после осаж. при $T=90^{\circ}$	Аэрация	$\text{Mn}^{IV}$	$\text{CO}_2$	Выход на № газа Мн.			
							Масло	Бенз. м+б		общий
1	16	1:33"	$100^{\circ}$	14'	51	35	56	52	108	20
2	17	1:25"	$100^{\circ}$	15'	59	29	76	56	132	20
3	18	1'	$94^{\circ}$	16'	35	33	61	26	87	20
4	19	55"	$100^{\circ}$	16'	75	25	79	61	140	15
5	20	1:30"	$20^{\circ}$	20'	74	29	99	61	152	20

Как видно из графика при быстром осаждении катализатора требуется значительно большая степень окисления марганца чем при обычном медленном осаждении. Так, если обычно окисление марганца на 35% вполне достаточно для получения высокоактивного контакта, то в случае быстрого осаждения такой контакт оказывается мало активным и дает всего 90 мл м+б/м<sup>3</sup> (катализатор № 18). Для получения контактов быстрым осаждением, дающих 140-150 мл м+б/м<sup>3</sup> необходимо окислять марганец на 74-75%.

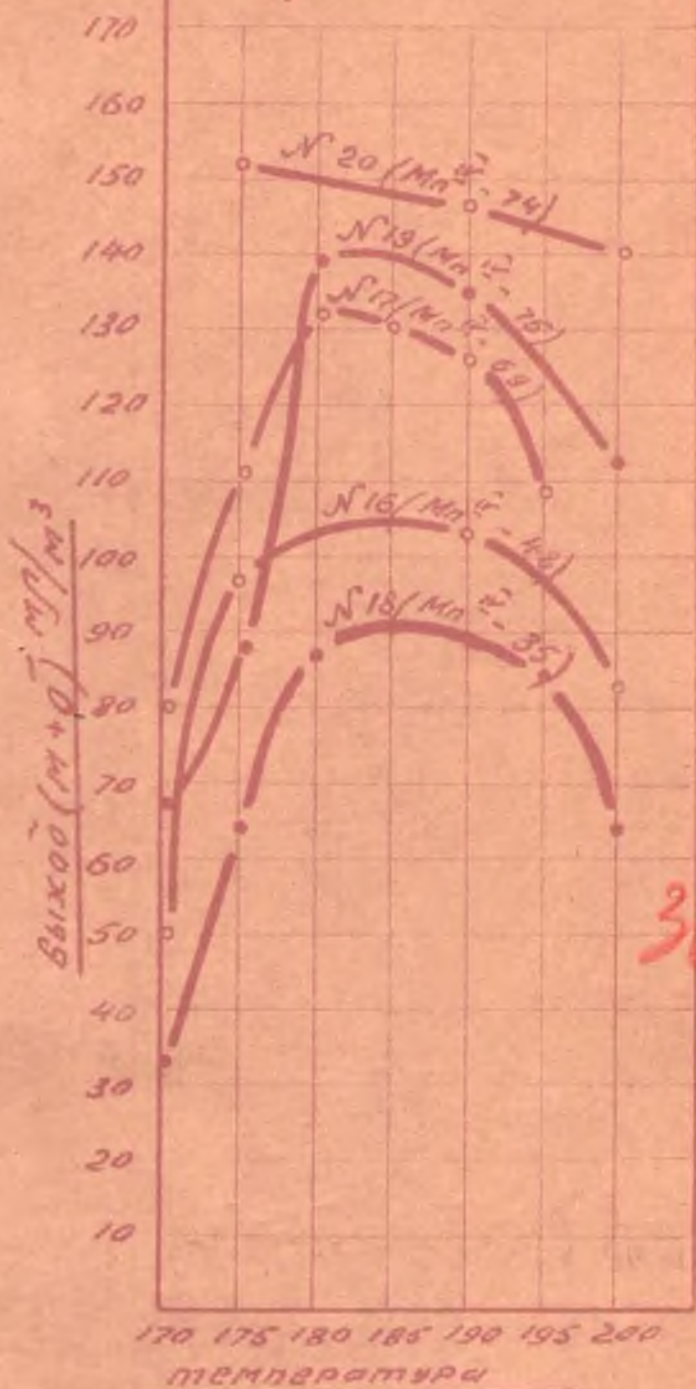
Мы воздерживаемся пока от объяснения этого факта, так как эти данные требуют еще дополнительной экспериментальной проверки.



84-1

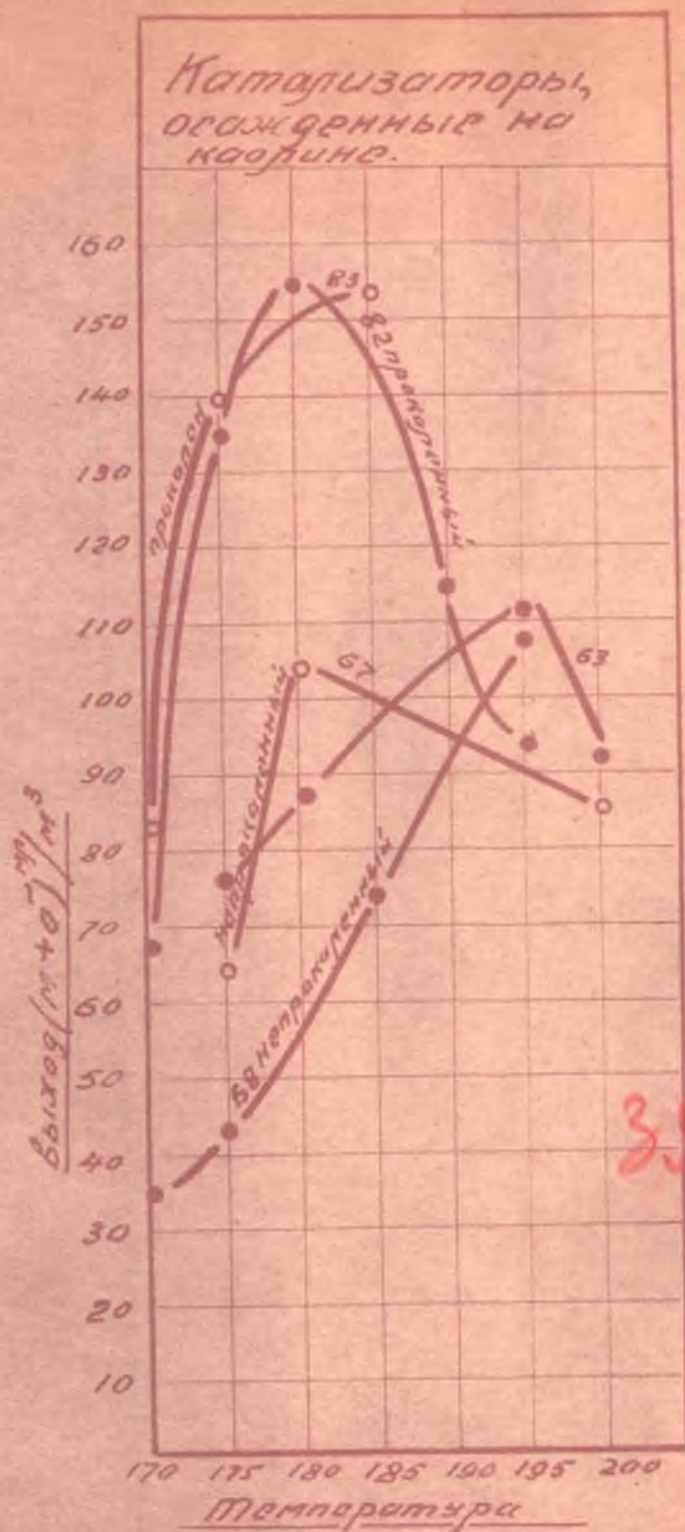
Рис. 1222.

# Быстро осаждаемые катализаторы.





82-2

Рис. 12231.

35



1223. Влияние носителя на активность катапта.

12231. Каолин.

В 1945 году мы показали, что на любом силикатном носителе можно получить активные никелевые контакты. При этом нами были получены катализаторы, дающие более 150 мл (м+б)/кбм на: пизе, силикаты и на местных носителях: аргиллите, алевролите и глинне горы Лвугорбой.

Такой вывод в корне противоречил всем литературным данным и для подтверждения его ни один из испытанных нами носителей не должен был быть забракован.

Однако приготовив в 1945 году всего два катализатора на каолине мы не смогли тогда получить на нем активности больше 100 мл м+б/кбм.

Поэтому в текущем году была проделана работа по получению катализаторов, осажденных на каолине.

Катализаторы № 83, 82 и 63 осаждались на каолине, предварительно прокаленным в муфельной печи. Катализаторы № 67 и № 68 осаждались на непрокаленном каолине.

Так как носитель предварительно не обрабатывался азотной кислотой, то следовало выяснить влияние возможных компонентов, растворимых в кислой среде.

Для этого при приготовлении катализатора № 82 до прибавления носителя раствор нитратов нейтрализовался поташем. Катализатор № 83 готовился без предварительной нейтрализации.

Результаты испытания контактов представлены на рис.

12231 и в таблице № 12231.



Таблица № 12231

Контакты, осажденные на каолине.

№ п/п	г-ра	Носитель	$Mn^{IV}$	$CO_2$	Выход			Носитель прибав- лялся
					м	б	м+б	
1	82	Каолин прокаленный	70	43	109	45	154	до нейтр.
2	83	" "	60	37	97	56	153	после "
3	67	" не прокаленный	71	67	74	30	103	до нейтр.
4	68	" прокаленный	53	44	77	34	111	" "

Можно видеть, что катализаторы 82 и 83 имели одинаковую активность, т.е. нейтрализация раствора перед прибавлением носителя не имеет смысла.

Катализаторы, осажденные на непрокаленном носителе оказались малоактивными.

Эти пробы еще раз подтвердили наш вывод о возможности применения любого силикатно носителя для получения активного  $Ni-Mn-Al$  контакта.

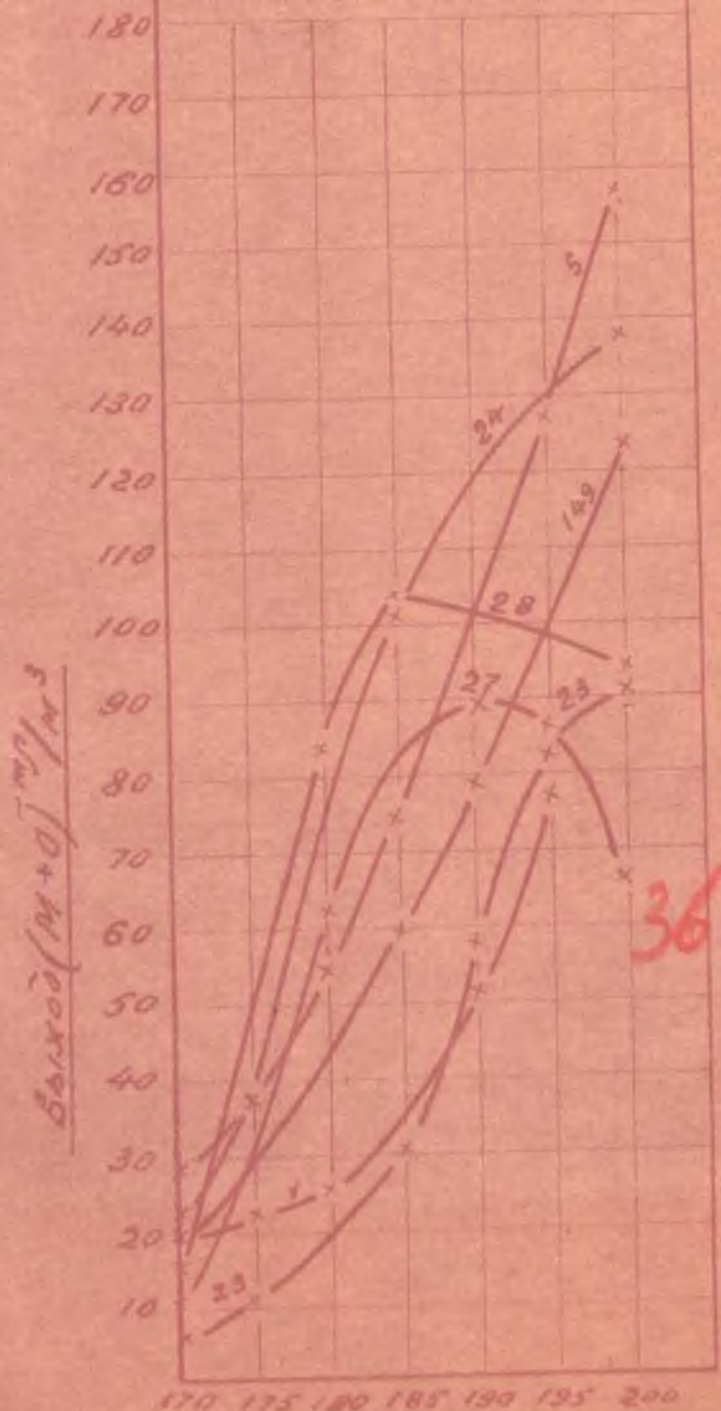
#### 12232. Увеличение количества носителя.

Наши опыты по увеличению весовой пропорции носителя, проведенные в 1945 году, показали, что активность катализатора при этом понижается.

Между тем возможность сокращения расхода никеля следовала из того факта, что при удалении значительного количества никеля с поверхности катализатора в виде карбонида, пропусканием над ним водяного газа в течение нескольких часов при температуре  $800^\circ$ , активность катализатора не падает и даже в ряде случаев увеличивается.

Представлялась возможность снижения расхода никеля применением носителей с возможно более низким об'емным весом.





Методом

Рис. 12232.



Эта возможность была доказана нами экспериментально на примере катализаторов, осажденных на силикате.

Известно, что диатомиты при кипячении с известью увеличиваются в объеме почти в пять раз, вследствие образования силикатов кальция. Таким образом можно было бы получить искусственно легкий носитель и сократить расход никеля. Эта работа нам чужда нами на 1947 год.

Другой путь сокращения расхода никеля заключался в увеличении содержания носителя при одновременном увеличении содержания марганца.

Такой путь мы считаем возможным потому, что синтез углеводородов согласно нашей концепции идет на поверхности  $Ni/MnO$ ,  $Ni/MgO$  или  $Co/MnO$ ,  $Co/MgO$  и на каждые 10 атомов никеля приходится 1 молекула  $MgO$  или  $MnO$  а при увеличении содержания носителя в катализаторе, т.е. при увеличении поверхности никеля, надо одновременно увеличить содержание "промотора".

Нами было проведено большое число опытов с катализаторами состава  $Ni : Mn : Al_2O_3 : носитель = 100 : 40 : 6 : 200$ . Результаты испытаний представлены на рис. 12232.

Можно видеть, что катализаторы получаются значительно менее активные чем обычно.

При температуре блока  $185^{\circ}$ , которая для обычных контактов является оптимальной, мы имели выхода до  $100 \text{ мл} (m+b)/m^3$  при чем повышение температуры обычно давало повышение выхода, но не метанирование, что указывает на малую активность контакта в результате которой реакция идет с небольшой скоростью по всей длине контакта.

Точно такую же картину можно видеть из рис. где представлены выхода в зависимости от температуры на различных объемах катализатора.



Применяя вдвое меньшее количество обычного катализатора можно получить почти тот же выход, который получается на контактах с увеличенным вдвое количеством носителя, поэтому очевидно что применение последних нецелесообразно.

Тот факт, что увеличение содержания носителя при одновременном увеличении содержания  $MnO$  не дал положительного эффекта вероятно можно объяснить тем, что увеличение содержания носителя увеличивает поверхность не только никеля, но и окиси марганца и добавка ее поэтому не может улучшить выход.

### 123. Промывка катализатора.

Работами 1945 г. нами было установлено, что никелевый катализатор, осажденный поташом требует очень тщательной отмывки, т.к. незначительное содержание в фильтрате  $K_2CO_3$  сильно снижает активность катализаторов.

Наши теоретические соображения о катализаторах, изложенные в отчете за 1945 г. дают достаточное объяснение указанному явлению (отчет ЛИИТ за 1945 г. стр. 235-236) и позволили сделать предположение, что в случае применения в качестве осадителя соды, отмочка может быть произведена менее тщательно.

Опыт немецких заводов, применяющих для осаждения катализатора соду, подтверждает наши предположения, т.к. они ведут промывку до определенной щелочности фильтрата и получают высоко-активный контакт.

Чтобы установить влияние степени отмывки на активность катализатора при осаждении его содой была приготовлена одна партия катализатора (1 кгг. никеля) от которой отбирались пробы различной степени отмывки. Пробы отбирались и испытывались через каждые 5 отмывок.



Испытание отобранных проб показало, что после 25 отмывок катализатор так же активен, как и после 55 отмывок, когда дифениламин дал отрицательную реакцию.

Тем самым было установлено, что сода, как реагент для осаждения катализатора, помимо большей доступности и меньшей стоимости имеет еще и другое преимущество перед поташом, а именно: осаждение ею катализаторы требуют для промывки приблизительно вдвое меньшего количества воды.

Полученное принципиальное решение вопроса требует лишь установления, при какой щелочности фильтрата активность катализатора перестает возрастать, т.е. необходимо установить рН фильтрата до которой следует вести отмывку.

#### 124. Формовка катализатора и его прочность.

Формовка малых и больших партий производилась продавливанием через воронку или при помощи формовочной машины (См. отчет ЛИИТ за 1944 г. стр. 123-125).

Для увеличения давления при формовке диаметр отверстий был уменьшен с 6 до 4 мм.

Для получения количественных данных по прочности катализатора в 1945 году применялся следующий метод.

Катализатор отсеивался от пыли, 5 гр. его помещались в жестяную банку с  $d = 50$  мм  $h = 35$  мм и банка вращалась со скоростью 52 оборота в минуту. После этого катализатор просеивался через сито с отверстиями 3 мм и взвешивался. Прочность характеризовалась количеством отсеянной пыли.

Испытания 1945 года показали, что с увеличением степени окисления марганца, параллельно с увеличением активности, увеличивается также прочность. Так прочность активных, хорошо окисленных катализаторов ( $Mn^{IV} \geq 30\%$ ) составляла обычно



2-5% пыли. Прочность катализаторов с недостаточной степенью окисления марганца составляет  $\sim 10\%$  пыли.

Таким образом при обычной формовке без прибавления крахмала или других связывающих веществ, можно получить достаточно прочный катализатор.

Специальными опытами было установлено, что при быстрой сушке катализатора прочность его резко понижается, но избежание чего перед помещением катализатора в сушильный шкаф, его необходимо подсушить при комнатной температуре в течение 1 суток.

Однако описанный выше метод определения прочности характеризуется главным образом его истираемость при переосыпании кусков восстановленного катализатора. Последнее в процессе испытания ударается друг о друга и о стенки банки, при чем происходит стирание острых углов. При испытаниях никогда не замечалось раскалывания самих колбасок, даже в случаях сравнительно мало прочных катализаторов.

Помимо таких испытаний, представляет интерес определение статического сопротивления раздавливанию кусочков катализатора, т.к. в реакционном аппарате нижние диски, находясь под давлением выходящих, подвергаются подобным воздействиям. Применение стандартных методов испытания строительных материалов - раздавливание кубиков, в данном случае исключается, ввиду того, что последние, сильно отличаюсь размерами и формой от колбасок катализатора, будут обладать совершенно другой прочностью.

Для определения прочности отдельных кусочков катализатора в отчетном году нами был сконструирован аппарат, изображенный на рис. 124.

Для нахождения давления, при котором катализатор раздавливается необходимо чтобы площадь, на которую действует







сила была постоянной для разных образцов.

Так как диаметр колбасок катализатора примерно одинаков, то необходимо обеспечить только одинаковую высоту раздавливаемых образцов. Для этого образец помещался в канавку плиты из нержавеющей стали (1) и на него попеременно опускалась стальная пластинка (2) толщиной 2,5 мм. Затем движок (3) устанавливался так, чтобы стрелка (5) была на нуле. На чашу аппарата (4) насыпалась чугунная дробь до начала деформации образца. Дробь применялась для того чтобы нагрузка увеличивалась постепенно и не была ударной как в случае применения равновеса.

Для того, чтобы малейшую деформацию образца сделать заметной плечо стрелки сделано в 26 раз меньше длины стрелки. Поэтому показания стрелки в 25 раз больше опускания чаши при раздавливании образца. После раздавливания катализатора чаша снимается и взвешивается.

Результаты испытаний различных партий катализаторов приведены в таблице № 124.

Таблица № 124.

Прочность катализаторов в кг. груза.

№	№	Прочность в кг.				№	№	Прочность в кг.			
п/п	к-ра	кажд. пробы		Средн.		п/п	к-ра	кажд. пробы		Средн.	
1	93	4	3	4	3,6	8	47	1,5	1	1,5	1,3
2	96	3	4,2	3,5	3,5	9	99	2	2,5	3	2,5
3	95	2	5	2,4	2,5	10	100	2	3,5	4	3,1
4	94	2	2,3	2	2,1	11	101	4,3	4,2	3	3,5
5	92	2	2,5	4	2,8						
6	77	2,5	2,5	2	2,3						
7	65	3	3	3,5	3,1						



Из таблицы видно, что несмотря на расхождения между отдельными определениями прочности разных образцов одного катализатора аппарат может дать представление о прочности контакта.

Можно видеть также, что никелевые контакты чрезвычайно прочны. Так как максимальная площадь на которую действует груз при раздавливании  $2,5 \times 2,5 = 6$  мм то очевидно, что никелевый катализатор выдерживает давление кг/50

### 125. Механическое дробление.

После обычной формовки в формовочной машинке или через воронку и подушечный катализатор нарезался на кусочки, высота которых равна диаметру. При встряхивании формовочного катализатора в жестяной банке катализатор раскалывается на кусочки, высота которых равна 3-4 диаметрам. Такой метод дробления имеет больше преимуществ перед ручным дроблением. Поэтому следовало проверить как распределяется газ в случае применения кусочков катализатора, высота которых равна диаметру и в случае применения кусочков, полученных механическим дроблением.

Для этого были проведены "модельные" опыты.

Из двух стекол от фотопластинок  $2 \times 12$  была сделана модель реакционной "щелки" с расстоянием между стенками 10 мм. В "щелку" засыпался "катализатор" из цемента. Снизу через стеклянную трубку подводилась вода. Для наблюдения за распределением поступающей жидкости в щелку заливалась чистая вода, а вода подаваемая в щелку окрашивалась краской метил-виолет.



Окраска быстро распространялась по всему об'ему и никакой разницы при применении кусочков "катализатора" разной длины от 1 мм до 4 мм заметить не удалось.

Затем изготавливались партии катализатора и часть катализатора одной и той же партии дробилась механически, часть вручную.

Затем полученные образцы испытывались на установке синтеза.

Результаты испытания сведены в таблицу № 125.

Таблица 125.

№ опыта	№ катализат.	Дробление	m+б	q <sup>0</sup>
1	П 6	Механическое	104	180°
2	П 6	ручное	101	180°

Можно видеть что нет заметной разницы в активности катализаторов, полученных механическим дроблением и нарезанных на кусочки, высота которых равна диаметру.

В опытах 1 и 2 восстановление было вероятно неудачным, т.к. тот же катализатор П6 в синтезе № 340 дал выход 147 мл-м+б/м<sup>3</sup>.

Так как выхода в данных опытах были малы то следует еще проверить влияние метода дробления на активность на хороших контактах.

## 126. Восстановление никелевых контактов.

### 1261. Активирование аммиаком.

В 1945 году мы показали, что при температуре восстановления на никелевом контакте аммиак легко разлагается на азот и водород.



Этот факт об'ясняет активацию аммиаком действием атомарного водорода и позволяет сделать ряд практических выводов.

Во-первых подача аммиака целесообразна только в конце периода восстановления, когда основная масса никеля уже восстановлена.

Во-вторых об'ясняется неудачная попытка Финера и Мелера ( ) восстановить никелевый контакт одним аммиаком. При этом на невосстановленном контакте диссоциация аммиака не происходила.

В-третьих становится очевидной отсутствие необходимости в отдувке аммиака после восстановления, ибо аммиак не может находиться как таковой на никелевом катализаторе при 450° и проявить свои "щелочные" свойства.

Для проверки этих выводов мы сделали специальные опыты, представленные в таблице № 1261.

Таблица № 1261

Активирование катализаторов аммиаком.

№ опыта	№ к-ра	Подача аммиака	Снижение температуры производилось	Выход H <sub>2</sub> на 1 г катализатора
1	П87	производилась в начале восстановления	в тоне водорода	86
2	П87	Не производилась	" " "	87
3	П87	Производилась в конце восстановления	" " "	120
4	П87	Производилась в конце восстановления	под давлением водорода т.е. без отдувки	137

Можно видеть, что подачу аммиака следует производить в конце восстановления и нет никакой необходимости в отдувке аммиака после восстановления. Таким образом приведенные опыты подтвердили наши теоретические выводы.



Влияние объемного бр-  
са катализатора на  
условия при бокста-  
навлении.





1262. Об'емный вес катализатора и усадка при восстановлении

Как показали наши опыты в 1945 году при увеличении степени окисления марганца наряду с увеличением активности и прочности контакта увеличивается его об'емный вес.

Увеличение об'емного веса катализатора весьма нежелательно так как при этом увеличивается расход никеля на единицу контактного пространства.

Однако можно было полагать, что при увеличении об'емного веса катализатора уменьшится усадка контакта при восстановлении.

Результаты измерений об'емного веса катализаторов и их усадки при восстановлении приведены на рис. 1262.

Из графика можно видеть, что при увеличении об'емного веса катализатора усадка действительно уменьшается. Однако уменьшение усадки значительно меньше увеличения об'емного веса.

Поэтому применение катализаторов с большим удельным весом нецелесообразно и следует выбирать носители с небольшим удельным весом.

При отсутствии таких носителей их можно получить дигидрированием диатомита с известью. Такая работа намечена нами на 1947 год.

1263: Воспроизводимость контактов, восстановленных новым методом.

Опыты 1945 г. показали, что можно повысить активность контакта если до  $1450^{\circ}$  поднимать температуру в атмосфере углекислоты, образующейся при разложении карбонатов катализатора, и начинать восстановление только после достижения  $450^{\circ}\text{C}$ . Для проверки воспроизводимости малых партий катали-



затора, приготовленных с учетом всех факторов, влияющих на воспроизводимость: (окисленный марганец 30%, медь 0,07%, интенсивная аэрация, новый метод восстановления, питательная отмывка деэтилированной водой) были изготовлены семь партий катализатора, с содержанием окисленного марганца в осадке основных карбонатов 44-61%.

Результаты испытаний представлены на рис. 1263.

Можно видеть, что средний оптимальный выход, полученный при испытании семи партий составлял  $194 \text{ мл. (м+б)}/\text{м}^3$ . В отдельных случаях выхода превышали  $200 \text{ мл}/\text{м}^3$ .

Постаревшими опытами была окончательно установлена воспроизводимость никелевых контактов при соблюдении разработанного лабораторией, режима приготовления и выявлены все факторы, влияющие на его активность.

### 13. Синтез углеводородов.

#### 131. Экспериментальное изучение работы длинного слоя контакта в реакторе с водяным охлаждением.

##### 1311. Условия опытов.

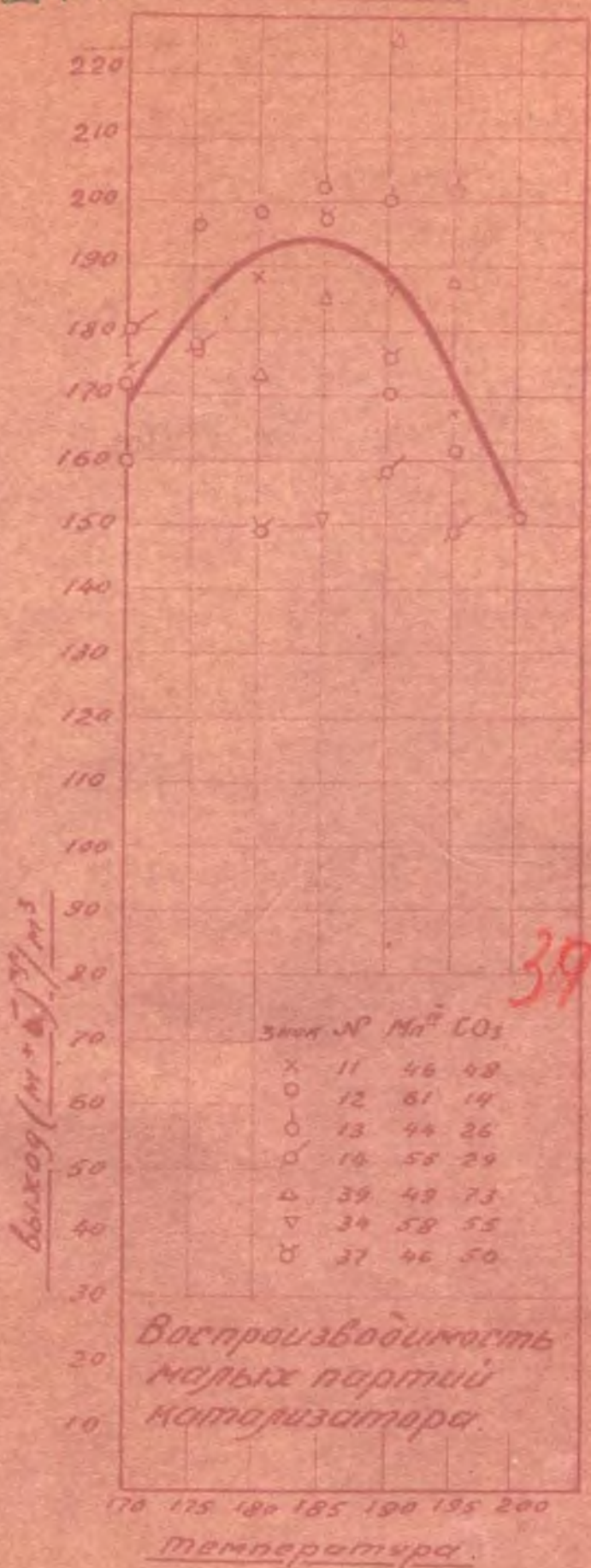
В 1945 году нами было проведено исследование работы катализатора синтеза бензина в лабораторной трубке. Для этого в одну печь синтеза с чугуниным блоком было помещено 6 реакционных железных трубок с различными количествами одного и того же катализатора (от 10 до 100 мл.). Объемы измерены до восстановления.

Пользуясь результатами испытания при наличии упрощающих предположений были произведены расчеты объемов газовой смеси, времени пребывания газа, скорости реакции и производительности в отдельных участках катализаторного слоя.



94-1

Рис. 1263.





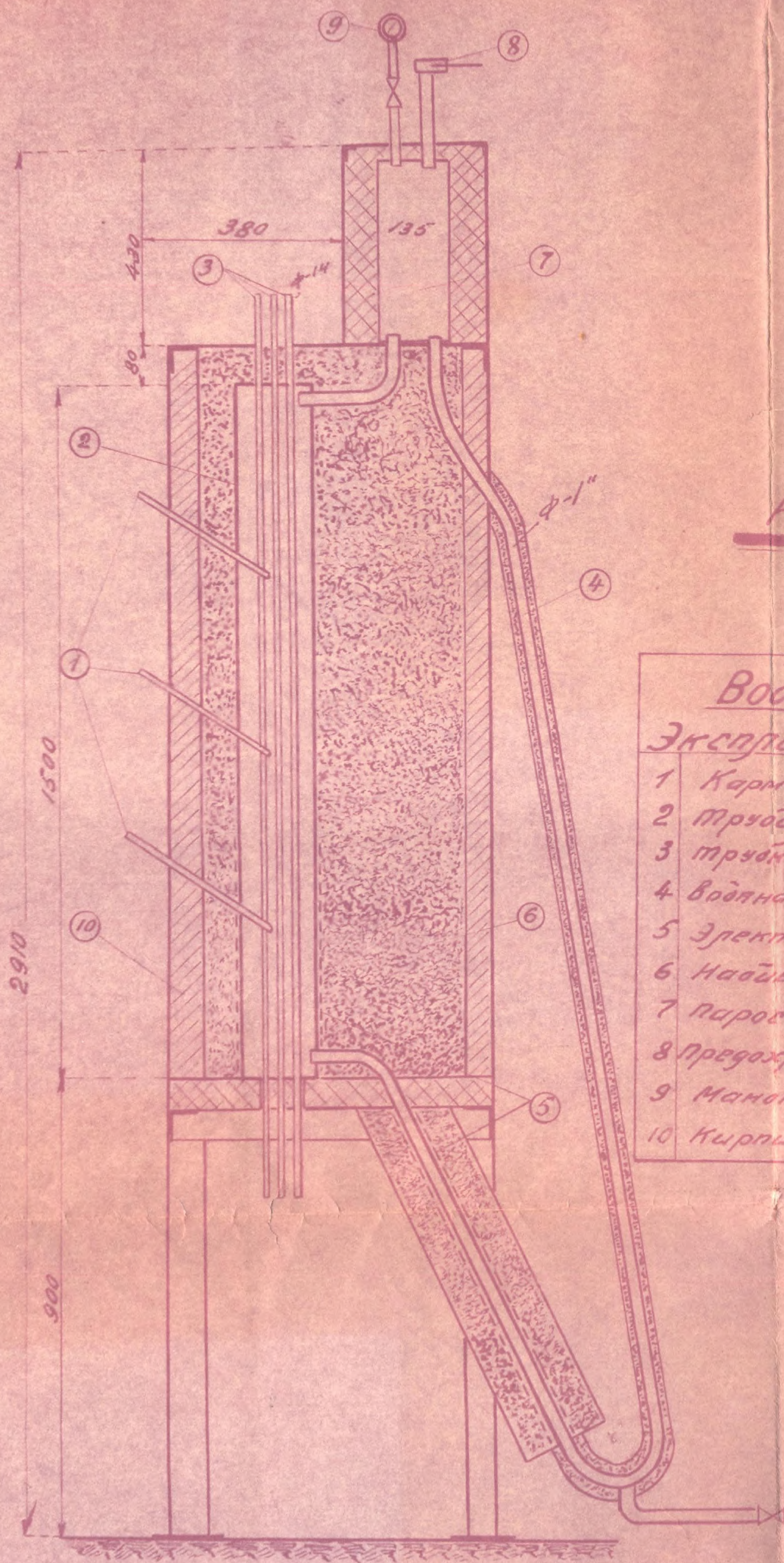


Рис. 131.

### Водяной блок

#### Экспликация

- |    |  |
|----|--|
| 1  | Карман $\frac{1}{2} \text{ D } 150 \text{ мм}$ $\frac{3}{4} \text{ D } 135 \text{ мм}$ |
| 2  | Труба  |
| 3  | Трубки   |
| 4  | Водяная трубка   |
| 5  | Электронагреватель   |
| 6  | Набивка  |
| 7  | Паросборник  |
| 8  | Предохранительный клапан   |
| 9  | Манометр   |
| 10 | Кирпич. изоляц.  |



При этом установлена крайне неравномерная нагрузка различных слоев катализатора.

Подсчеты температур газа и стенок реакционной трубы в различных зонах катализаторного слоя показали, что наиболее вероятная максимальная температура слоя катализатора достигает  $220^{\circ}$  при регистрируемой термометром температуре синтеза  $182^{\circ}$ . Максимальная разность температур между газом и стенкой трубы достигает  $25^{\circ}\text{C}$ .

Опыты производились в трубах диаметром 15 мм с максимальным количеством катализатора 100 мл (до восстановления). В этих условиях при общей длине слоя восстановленного катализатора около 35 см максимальная температура и производительность были в среднем слое катализатора.

Расчеты показали весьма существенное значение теплопередачи от реакционной трубки блоку через воздушную прослойку в процессе теплоотвода из слоя катализатора.

Для улучшения теплоотвода был сконструирован и изготовлен трубчатый реактор с водяным охлаждением на семь реакционных труб диаметром 11 мм (см. рис. 131).

Восстановленные в чугуном блоке катализаторы после снижения температуры выгружались в синтин и различные количества одного и того же катализатора загружались в трубы реактора с водяным охлаждением. Объем катализаторов замерялся после восстановления. После загрузки при пропуске водорода через катализатор поднималась температура до  $170^{\circ}\text{C}$  после чего впускался водяной газ.

Затем температура реактора повышалась на  $5^{\circ}$  каждые сутки до  $200^{\circ}\text{C}$ .

#### 1312. Результаты опытов.

В таблице № 1312А приведены результаты синтеза.



Таблица № 1312А

Выходы масла и бензина в различных слоях катализатора.

№ опыта	Объем мл	Длина слоя в см.	Т° оптим.	Выход (м+б) мл. нбм.	
				Пропущ. газа	Теорет. смеси
1	10	10,5	200°	20	30
2	15	15,8	"	41	61
3	20	21,0	"	55	82
4	30	31,5	"	67	101
5	40	42	"	86	129
6	70	73,5	"	105	157
7	100	105,0	"	124	186

Исходный газ имел состав:  $\text{CO}_2$  - 9,0%,  $\text{O}_2$  - 0,2%,  $\text{CO}$  - 28,0%,  $\text{H}_2$  - 52,0%,  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  - 10,8%. Газ пропускался со скоростью  $\frac{95}{\text{ч}}$  при 0°С и 760 мм что отвечало ОС = 95, считая на восстановленный катализатор в опыте 7 (100 мл).

В таблице № 1312Б указаны составы газоля, получающиеся с различных слоев катализатора при оптимальной работе трубки (200°С).

Таблица № 1312Б  
Состав газоля.

№ опыта	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{N}_2$	Объем
1	19,0	0,2	27,6	30,5	22,7	10
2	26,4	0,2	23,8	35,6	24,0	15
3	14,0	0,3	26,7	40,2	18,8	20
4	23,7	0,3	22,0	19,8	34,2	30
5	31,5	0,2	15,3	10,0	43,0	40
6	34,2	0,2	9,6	8,0	48,0	70
7	40,4	0,3	13,3	11,0	35,0	100

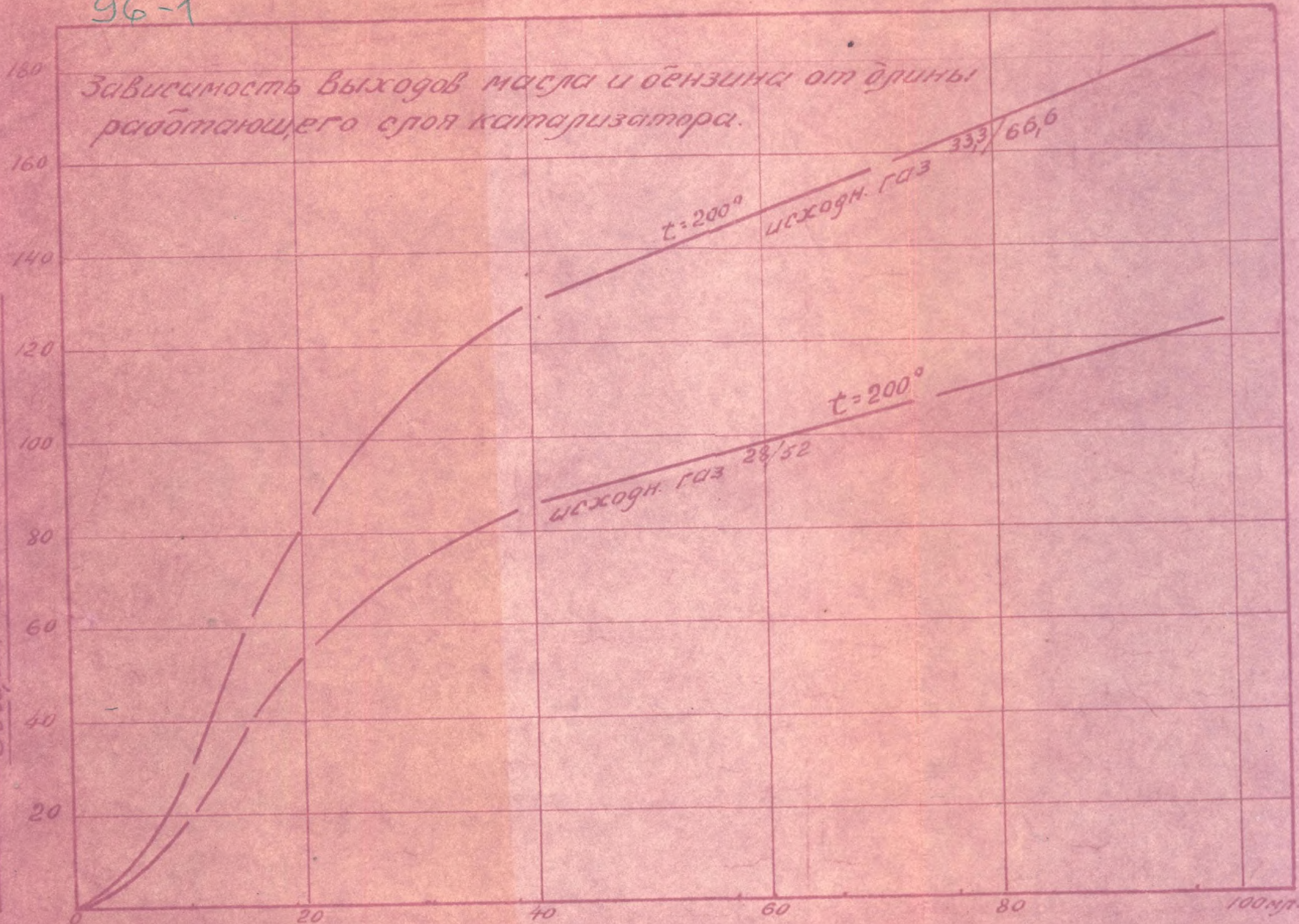
На рис. 1312А представлена зависимость выходов масла и бензина от длины работающего слоя катализатора при  $\text{T}^\circ = 200^\circ\text{C}$ .



96-1

Зависимость выходов масла и бензина от длины  
работавшего слоя катализатора.

Общий выход  $M+D$  в %



Объем катализатора

Длина слоя катализатора

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 105 см.

Рис 13/2А.



96-2

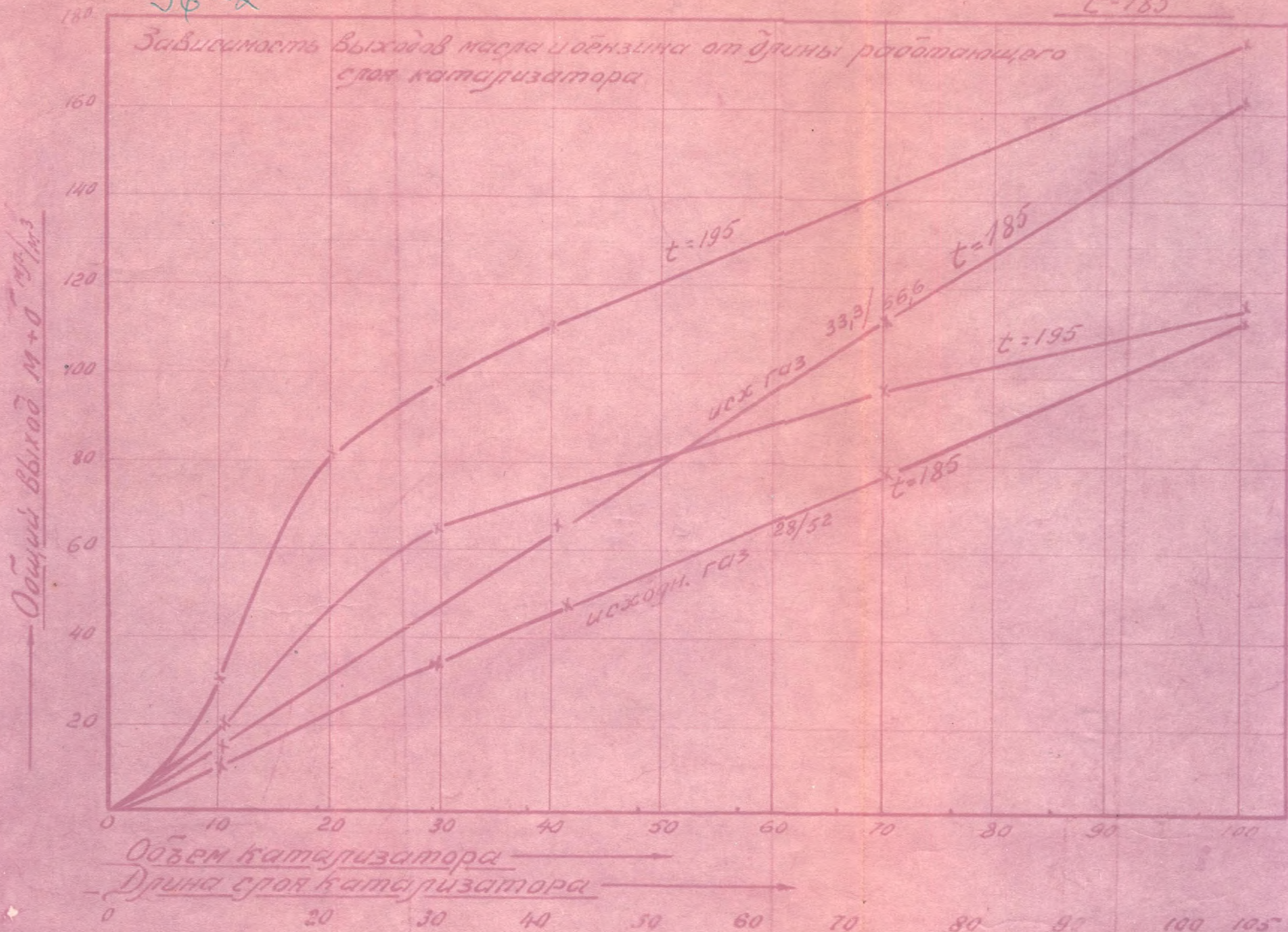
 $t=185^{\circ}$ 

Рис 13/2 Б.



Кривые построены как для исходного газа 28/52, так и для безинертной теоретической смеси 33,3%  $\text{Co}$ , 66,7%  $\text{H}_2$ .

Можно видеть, что в начальных слоях катализатора процесс синтеза быстро нарастает. Слой катализатора от 8 до 16 см. работают наиболее интенсивно и в этом интервале кривые выходов ( $m+b$ ) круто поднимаются вверх. Затем реакции синтеза замирают и выходы ( $m+b$ ) нарастают очень медленно.

Аналогичную картину дает Тодес для экзотермических реакций, протекающих на длинном слое катализатора (3).

На рис. 1312 Б показана зависимость выходов масла и бензина от длины работающего слоя катализатора при температурах  $185^\circ$  и  $195^\circ\text{C}$ .

Можно видеть, что при температуре  $185^\circ\text{C}$  при охлаждении трубок кипящей водой реакция синтеза протекает почти равномерно по всей длине катализаторного слоя при крайне неинтенсивной работе отдельных слоев.

Как показало исследование работы реакционной трубки в чугунном блоке при той же температуре  $185^\circ\text{C}$ , катализатор работает весьма неравномерно, т.к. вследствие плохой теплопередачи от трубки через воздушную прокладку блоку максимальная температура слоя катализатора достигла  $220^\circ\text{C}$  при регистрируемой термометром температуре синтеза  $182^\circ\text{C}$ .

### 1313. Скорость реакции синтеза углеводородов.

Для детального исследования работы отдельных слоев катализатора в реакционной трубке были произведены расчеты времени пребывания газа, скорости реакции и производительности катализатора в различных зонах. При этом были сделаны следующие допущения.

#### 13131. Допущения при расчетах.

Точное определение времени пребывания газа в отдельных зонах каталитического слоя встречает большие затруднения

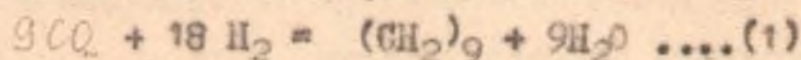


вследствие того, что в газовой смеси по мере хода реакции происходит контракция, зависящая от молекулярных весов, получаемых углеводородов, и степени их насыщенности от развития побочных реакций образования метана и других газообразных углеводородов, образования углекислоты и от неравномерной температуры в трубке.

Скорость прохождения газа через поперечное сечение трубки падает с увеличением длины слоя катализатора. Экспериментальное определение контракции весьма не точно и поэтому она определялась расчетным путем, при этом предполагалось, что:

1) Средний состав продукта отвечает нонану  $C_9H_{20}$  (молекулярный вес 128), что оправдывается средним удельным весом  $d_{20} = 0,71$  и средней  $t_{кип} = 150^\circ C$ .

2) Реакция синтеза протекает по уравнению:



Образованием газообразных углеводородов ( $CH_4 - C_4H_{10}$ ) пренебрегаем.

3) Теоретический выход жидких углеводородов из стехиометрической смеси  $CO + 2H_2$  (без учета ртутной) равен

$$\frac{338 \cdot 128}{22,4 \cdot 0,79} = 297 \approx 300 \frac{\text{мл (м+б)}}{\text{г би}}$$

Для водяного газа 28152 теоретический выход составляет

$$\frac{297 \times 280}{338} = 249 \approx 250 \frac{\text{мл (м+б)}}{\text{г би}}$$

4) Температура вдоль реакционной трубки постоянна и равна  $185^\circ$  или  $200^\circ C$ .

5) Катализатор заполняет реакционное пространство на 60%.



98-2  $t = 185^{\circ}$

— количество газа  $\frac{1}{V}$  при  $185^{\circ}$

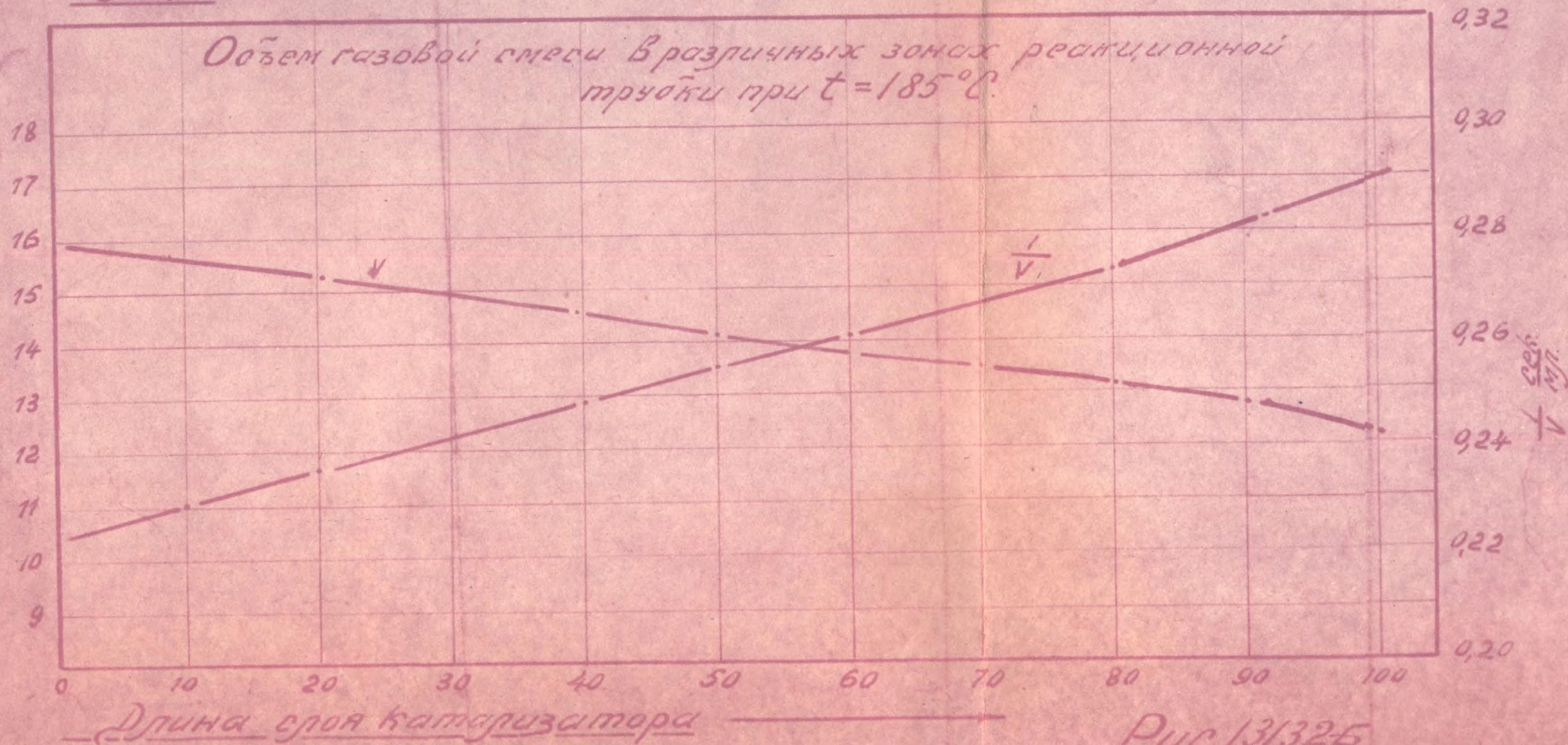


Рис 13/32Б



98-1

Количество газа  $\frac{1}{4}$  при  $200^{\circ}\text{C}$

Объем газовой смеси в различных зонах реакционной трубки при  $t = 200^{\circ}\text{C}$ .

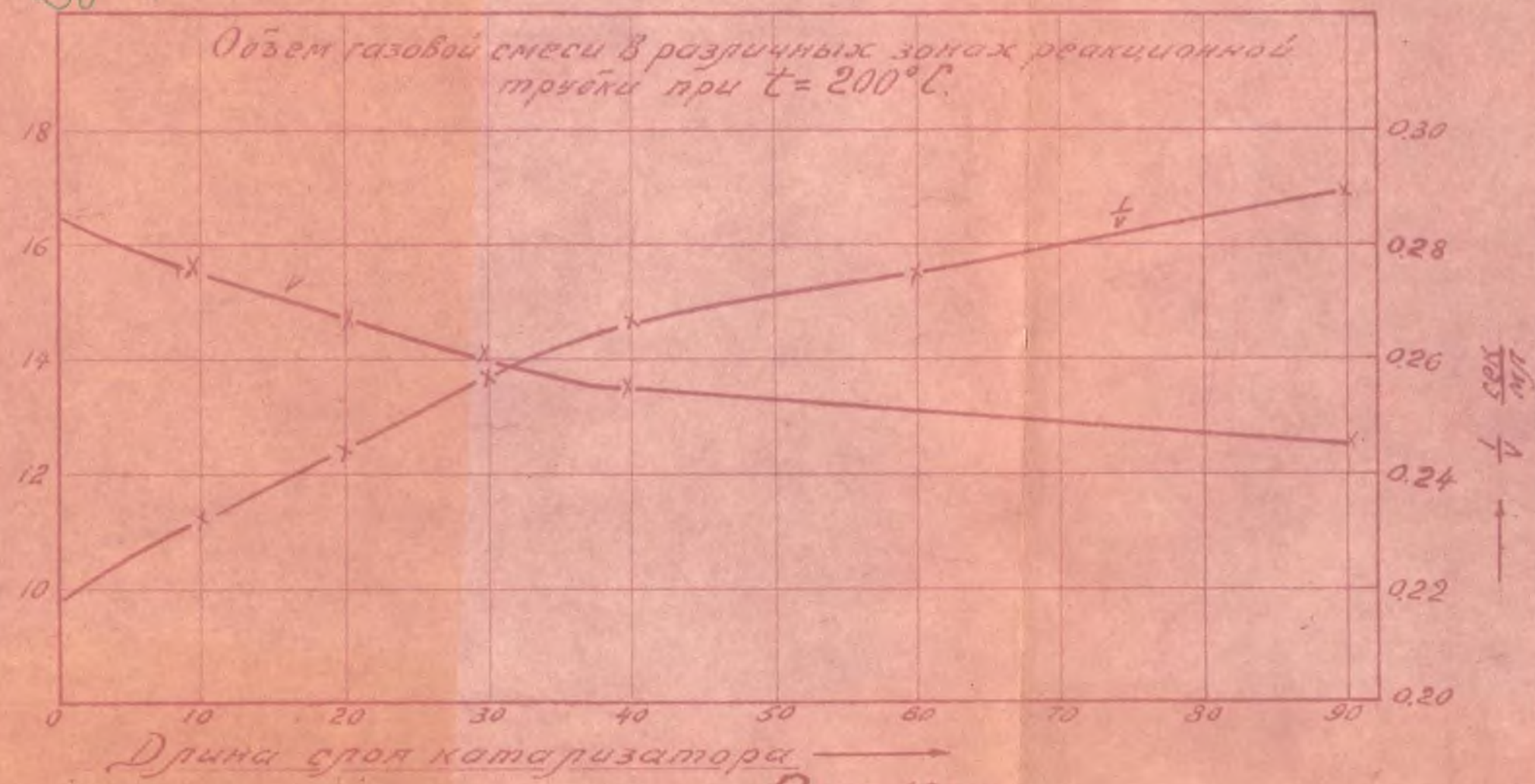


Рис 13132 А



13132. Объем газовой смеси в различных зонах катализаторного слоя.

Согласно принятому уравнению реакции (1) на 1 л. поступающего газа (0°, 760 мм) происходит сокращение объема

$$\frac{(m+b) \times 0,71,22,4,17}{128,1000} = 0,00211(m+b),$$

где (m+b) - выход жидких продуктов в мл. из 1 л. газа.

Если  $v_0$  - объем поступающего газа л/час, то <sup>объем</sup> газов и паров на выходе в 1 час равен

$$\begin{aligned} & v_0 [1 - 0,00211(m+b)] \text{ при } 0^\circ \\ \text{или } v &= \frac{v_0 \cdot 473}{273} [1 - 0,00211(m+b)] \text{ при } 200^\circ (2) \\ v_1 &= \frac{v_0 \cdot 458}{273} [1 - 0,00211(m+b)] \text{ при } 185^\circ: \end{aligned}$$

Дальнейший расчет произведен для водяного газа 28/52

На рис. 13132А представлено изменение объема газовой смеси и вдоль реакционной трубки, подсчитанное по уравнению (2) [ $v_0 = 9,5$  л/час] при температуре воды 200°C.

Наиболее быстрое сокращение объема происходит в начальной части катализаторного слоя в соответствии с наибольшей интенсивностью происходящей там реакции.

На рис 13132Б показано изменение объема газовой смеси вдоль реакционной трубки при температуре воды 185°C.

При этой температуре сокращение объема происходит почти равномерно по всей длине слоя катализатора.

13133. Время пребывания газа в различных зонах катализаторного слоя.

Свободное сечение для прохода газа равно

$$\frac{\pi \times 1,1^2 \cdot 0,4}{4} = 0,385 \text{ кв. см.}$$



Время пребывания газа ( $T_{2-1}^0$ ) в слое катализатора между поперечным сечением 1 и 2, определялось графическим интегрированием кривой  $\frac{1}{v} = \varphi(l)$  в соответствии с уравнением:

$$t_{2-1} = \int_{l_1}^{l_2} \frac{dl}{v} = 0,38 \int_{l_1}^{l_2} \frac{dl}{v} \quad (3)$$

где  $v$  - объем газовой смеси (мл/сек) на расстоянии  $l$  (см) от начала катализаторного слоя.

Кривая  $\frac{1}{v} = \varphi(l)$  представлена на рис. 13132А и 13132Б.

Результаты расчетов времени пребывания газа представлены в таблице № 13133.

Таблица № 13133.

Время пребывания газа в различных участках катализаторного слоя при 200°

Длина слоя в см.	Время сек.		Вход (м+б) г/кбм.	4(м+б) г/кбм.	% образцов. (м+б)
	$\Delta t$	$t$			
10	0,86	0,86	14,2	14,2	16,6
20	0,91	1,77	29,8	15,6	34,9
30	0,95	2,72	52,9	22,1	61,5
40	1,00	3,72	59,6	6,7	69,5
50	1,02	4,74	65,5	4,9	75,5
60	1,04	5,78	68,5	4,0	80,0
70	1,06	6,84	72,5	4,0	84,8
80	1,07	7,91	77,3	4,8	90,5
90	1,09	9,00	81,5	4,2	95,6
100			85,5	4,0	100,0

Таким образом 61,5% всего получаемого бензина образуется на первых 30 см. катализатора за время 2,72 сек. при общем времени пребывания газа на катализаторе 10 сек. На рис. 131XX представлено нарастание выходов (м+б) г/кбм с течением времени при 200° и 185°.

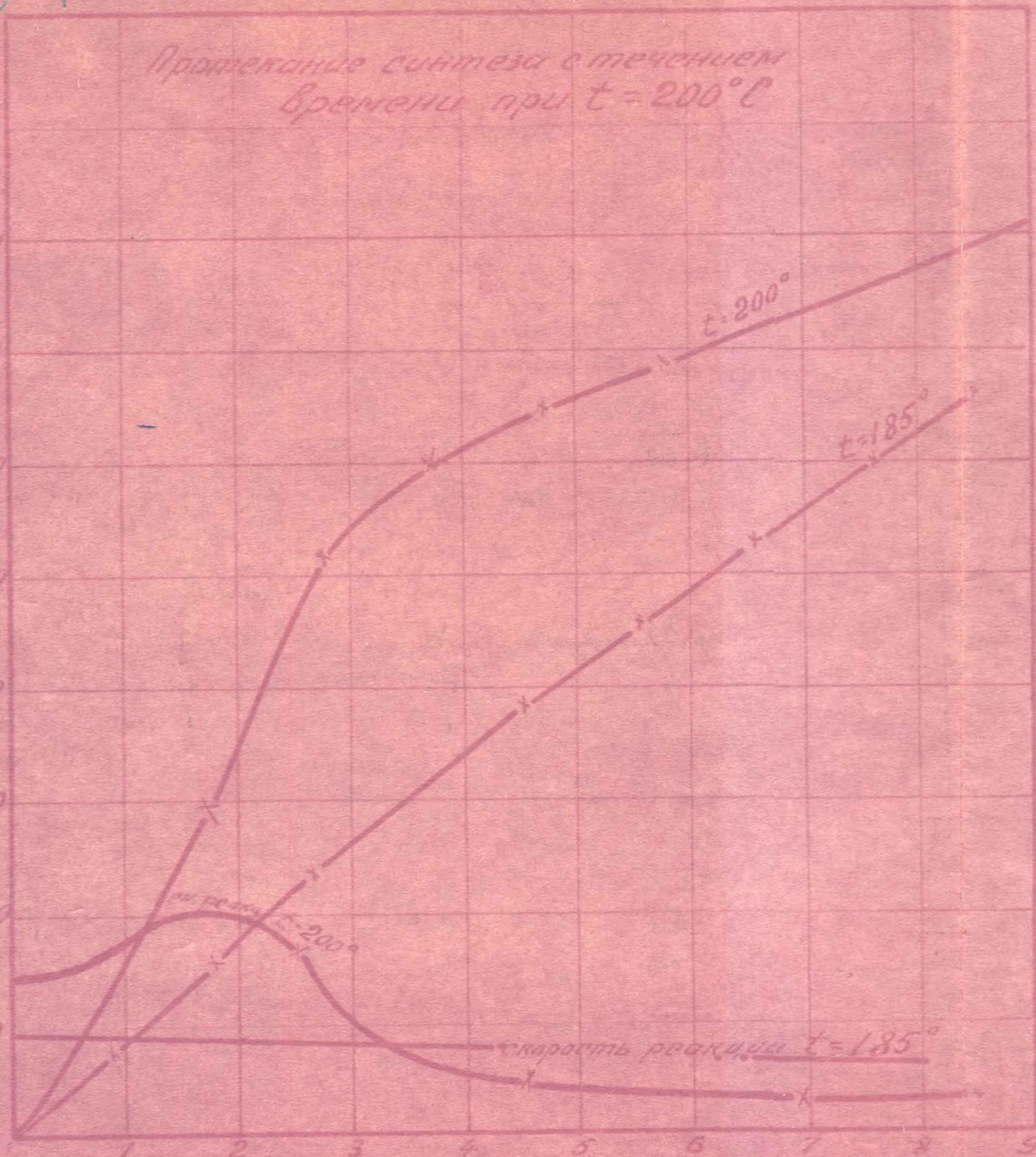


100-1

Протекание синтеза в течение  
времени при  $t = 200^\circ\text{C}$

Выход  $(M+O)$  г/м<sup>3</sup>

90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10



Скорость реакции  $\frac{d(M+O)}{dt}$  г/м<sup>3</sup>с

Время контактирования

Рас 13/33



13134. Скорость реакции.

В таблице № 13134 указаны количества (м+б) г/кбм, образующиеся в течение 1 сек. по мере хода синтеза.

Таблица № 13134

Образование (м+б) с течением времени при  $T^{\circ} = 200^{\circ}\text{C}$ .

(в трубчатой печи с водяным охлаждением).

Время контактирования сек.	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9
Образовалось (м+б) г/кбм	15,6	19,4	19	7	4,5	4,0			

Аналогичные опыты, проведенные в 1945г. в чугунном блоке, показали совершенно другое протекание реакции. Для сравнения приводим данные 1945г. (см. табл. № 13134-А).

Таблица № 13134-А

Образование (м+б) с течением времени при  $T=182^{\circ}$

(в чугунном блоке).

Время контактирования - сек.	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7
Образовалось (м+б) г/кб.м.	5	11,5	27	35	7	1,8	8,8

В случае синтеза в трубчатой печи с водяным охлаждением (таб. № 13134) уже на 1-й секунде контактирования мы имели значительную скорость, которая очень немного нарастает до 3-й секунды и затем резко уменьшается.

Скорость реакции при синтезе в чугунном блоке (таб. № 13134-А) на 1-й секунде очень незначительна. Со второй секунды наблюдается нарастание скорости, которая достигает максимума между 3-й и 4-й секундами, после чего она круто падает вниз.



Различие в характере протекания реакции зависит только от условий отвода теплоты реакции. В условиях хорошего теплоотвода имеется возможность вести синтез при  $T=200^{\circ}$  не опасаясь возникновения очагов местных перегревов, следствием чего является большая скорость реакции в самом начале контактирования. Ухудшение условий теплоотвода ведет к необходимости снижать температуру синтеза, т.е. в противном случае температура в реакционной зоне может повыситься настолько, что реакция сдвинется в сторону образования метана. Поэтому в этих условиях скорость реакции нарастает медленно и имеет максимум между 3 и 4 сек.

Из кривой выход-время рис.13133 графическим дифференцированием (зеркало, поставленное перпендикулярно к плоскости чертежа) была определена скорость реакции  $\frac{d(m+b)}{dt} = \frac{r}{M^2 \text{сек}}$  т.е. скорость нарастания выхода с увеличением времени контактирования для различных моментов времени.

На рис.13133 представлена кривая скорости реакции г/лбм.сек. Крутое падение этой кривой после максимума является следствием одновременного влияния понижения концентраций CO и  $H_2$ , замедляющего действия продуктов реакции и падения температуры.

#### 13135. Производительность отдельных слоев катализатора.

Производительность катализатора в данной точке слоя, выраженная числом  $2(m+b)$  образующихся в 1 час в 1 л контактного пространства, определяется уравнением:

$$v = 9,5 \times 0,71 \frac{d(m+b)}{dv}$$

где 9,5 - количество поступающего газа л/г

0,71 - удельный вес продукта

$\frac{d(m+b)}{dv}$  - преобразование выхода с увеличением объема контактного пространства.

В принятом масштабе графика 1 см<sup>3</sup> объема катализатора соответствует 2,5 мм, а единица выхода, выраженная в мл  $(m+b)/$

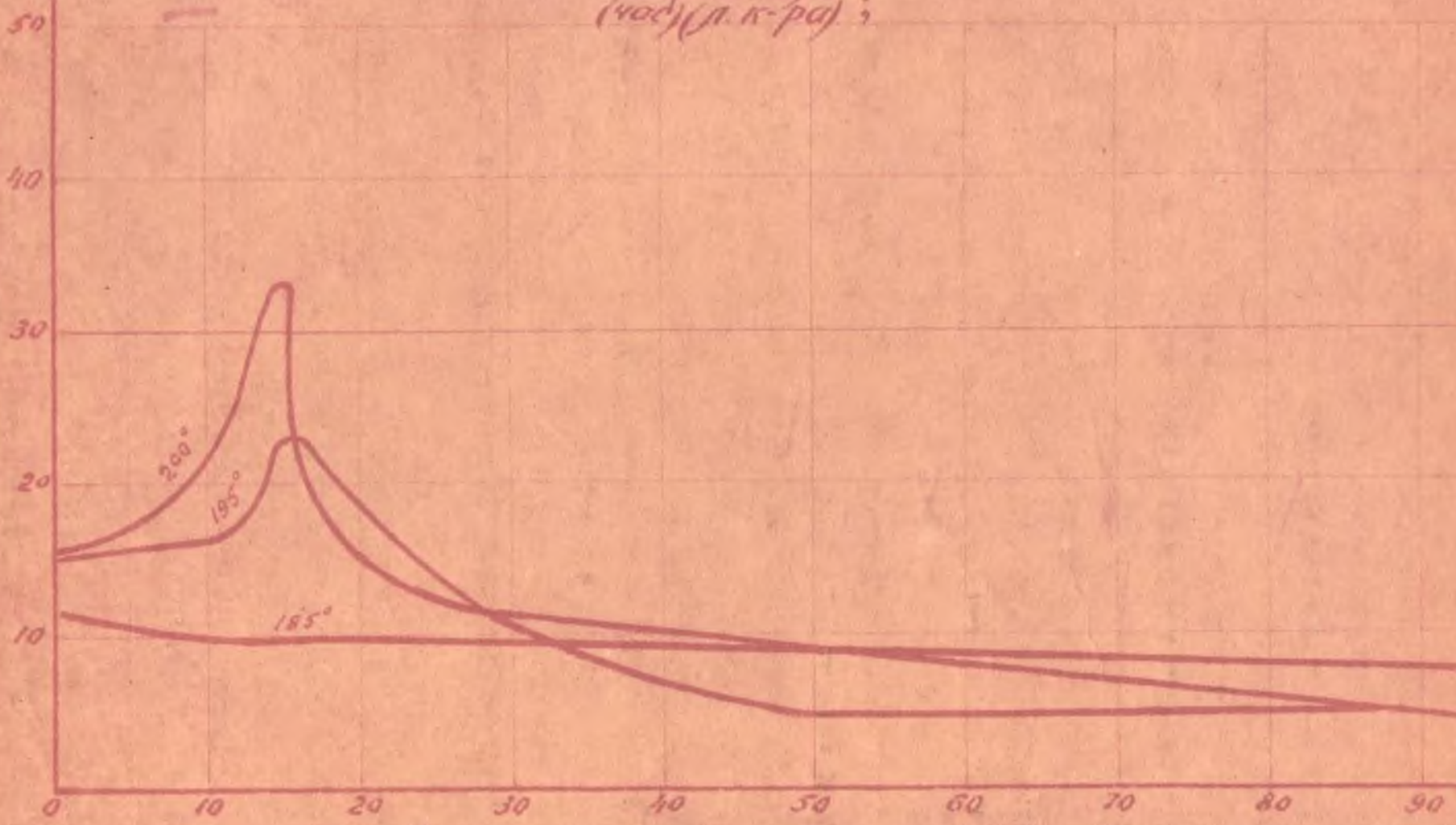


102-1

Производительность к-ра в различных зонах реакционной трубки

$$\frac{G}{(M+O)} \cdot \frac{1}{(час)} (л. к-ра) ;$$

производительность к-ра  $\frac{G}{(M+O)}$



→ объем катализатора

длина слоя катализатора

Рис. 13/35.

4/2



кбм соответствует 1 мм.

Поэтому расчетная формула для определения производительности катализатора имеет вид:

$$v = 9,5 \cdot 0,71 \cdot 2,5 \frac{dy}{dx} = 15,8 \frac{dy}{dx}$$

где  $x, y$  - отсчеты по осям координат.

Величина  $\frac{dy}{dx}$  определялась графическим дифференцированием (зеркало, поставленное перпендикулярно к плоскости чертежа) по кривой выходов рис. 1312А и 1312Б.

Результаты определения производительности катализатора в различных зонах реакционного пространства при различной температуре охлаждающей воды представлены на рис. 13135.

### 13136. Скорость реакции и температура.

Влияние температуры на скорость реакции, как известно, выражается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (1)$$

где  $K$  - константа скорости

$A$  - энергия активации,

$T$  - абсолютная температура,

$R$  - газовая постоянная.

Интегрируя это уравнение в пределах от  $K_1 T_1$  до  $K_2 T_2$  получим выражение:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

$$\text{откуда } A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{K_2}{K_1}}{(T_2 - T_1)} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = 4,57 \lg \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

Из рис. 13132 находим скорость реакции на входе при  $T^0 = 185^\circ - 9 \frac{\Gamma}{\text{м}^3 \text{сек.}}$ , при  $T^0 = 200^\circ - 14 \frac{\Gamma}{\text{м}^3 \text{сек.}}$

Подставляя эти данные в уравнение (3) находим  $A = 12.630 \text{ кал/мол.}$



Получаемая энергия активации процесса синтеза будет, конечно, изменяться в зависимости от физической структуры катализатора. Как показал А.Н. Рубинштейн и Н.А. Прибыткова ( ) энергия активации дегидрогенизации спирта на катализаторе из  $\text{WdO}$  меняется в зависимости от дисперсности, т.е. от размеров элементарных кристалликов в пределах от 8.000 до 17.000 кал/моль, и для дегидратации спирта от 24.000 до 43.500 кал/моль.

Интегрируя уравнение (1) получим:

$$\ln K = C - \frac{A}{RT} \quad (4)$$

Подставляя значения  $R$  и  $A$  в уравнение (4) получим:

$$\lg K = C - \frac{12630}{4,57T} = C - 2,770 \frac{1}{T};$$

Подставляя вместо  $K$  скорость реакции и  $T$ , найденные из рис 13133 находим постоянную интегрирования  $C = 7$

$$\lg W = 7 - 2,770 \frac{1}{T} \quad (5)$$

Пользуясь этим эмпирическим уравнением определяем максимальную температуру газа в реакционной трубке, пренебрегая тормозящим действием продуктов реакции и падением концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Такое допущение должно несколько понизить результат.

При максимальной скорости реакции  $W = 20 \text{ г/м}^3 \text{ сек.}$  получаем температуру газа  $T = 213^\circ\text{C}$ .

В 1945 году исследуя работу катализатора в лабораторной трубке, помещенной в чугунный блок, мы установили, что как температура стенки трубки так и в особенности, температура газа, очень неравномерно распределены по длине слоя катализатора и весьма значительно отличаются от "температуры синтеза", регистрируемой термометром, помещенным в середине блочной печи. Максимальный перегрев стенки трубки составляет  $19^\circ$  и газа  $43^\circ$ .



В водяном блоке при температуре кипящей воды  $200^{\circ}$  мы имеем максимальный перегрев газа  $13^{\circ}$ . Таким образом оптимальная температура синтеза, замеряемая термометром, при работе на водяном блоке должна быть значительно выше чем при работе на чугуном блоке.

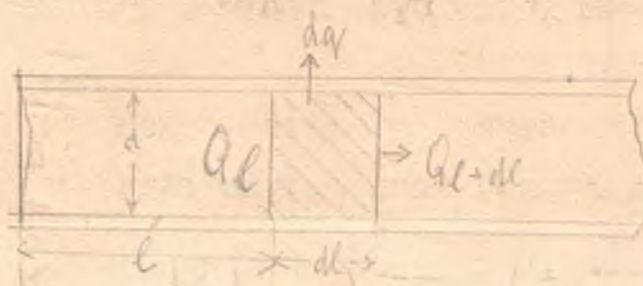
### 13137. Температура в реакционной трубе из опытных данных.

Выше нами была определена максимальная температура газа при синтезе из кинетических соображений.

Ниже дан расчет этой температуры из теплового баланса процесса синтеза.

Рассматривая элементарное сечение катализаторного слоя, находящееся на расстоянии  $l$  см. от начала, имеем следующее уравнение теплового баланса.

$$Q_{l+dl} = Q_l = Q_{l+dl} + dq + dH$$



где  $Q_l$  - теплоемкость газовой смеси на входе в элементарный об'ем.

$Q_{l+dl}$  - то же на выходе

$dq$  - тепло, уходящее из элементарного об'ема через стенку трубки.

$-dH$  - теплота, выделяющаяся от реакции.

Так как  $Q_{l+dl} - Q_l = \frac{dQ}{dl} dl$  то основное уравнение

$$\text{имеет вид: } \frac{dQ}{dl} + \frac{dq}{dl} + \frac{dH}{dl} = 0 \quad (1)$$

здесь  $\frac{dQ}{dl} = \sum n C_p \frac{dT_g}{dl}$  где  $\sum n C_p$  теплоемкость газовой смеси, а  $T_g$  - температура газовой смеси.

$\frac{dH}{dl} = \frac{Q}{V} \cdot C$ , где  $C$  количество тепла, выделяющееся в 1 час в 1 мл. реакционного пространства.



Количество тепла, переданное от газа с температурой  $t_g$  стенке трубы равно:  $dq = \alpha (t_g - t) \pi D dl$

$$\frac{dq}{dl} = \alpha (t_g - t) \pi D$$

Поставляя значение производных в уравнение (1) получим:

$$\sum m c_p \frac{dt_g}{dl} + \pi D \alpha (t_g - t) - \frac{\pi D^2}{4} c = 0$$

Если выход (м+б) составляет 100 г/кбм или 140 мн (кбм, то по данным Фишера (4) и по нашим подсчетам (отчет 1945.1) выделяется 450 ккал. на 1 кбм водяного газа.

Тогда на 1 г(м+б) выделяется тепла  $450000:100=4500$  ккал. Если "в" есть производительность катализатора, выраженная в г(м+б) (см. рис. 13135) то выделение тепла в 1 час на ч.л.

1 мн. реакционного объема состави  $q=v \times 45$  ккал./ч.мн.

Результаты подсчета количества выделяющегося тепла представлены на рис. 13137.

При максимальном значении  $t_g$  производная  $\frac{dt_g}{dl} = 0$

Поэтому для максимальной температуры газа из уравнения (2) можно записать

$$\pi D \alpha (t_g^{max} - t) = \frac{\pi D^2}{4} c \quad (3)$$

Так как температура газа изменяется по длине катализаторного слоя пропорционально количеству выделяющегося тепла, то из кривой рис. 13137 находим значение "с" при максимальной температуре "с" = 15 ккал/г.

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке реакционной трубы принимаем  $\alpha = 30 \frac{\text{ккал.}}{\text{см}^2 \text{ ч. } ^\circ\text{C}}$

(См. отчет ЛИИТ за 1945 г. 1 стр. 186 М.стр.)

Из уравнения (3) имеем

$$t_g^{max} = t + \frac{D \cdot c}{4 \alpha} = 200 + \frac{1.1 \cdot 155}{4 \cdot 3} = 214^\circ.$$

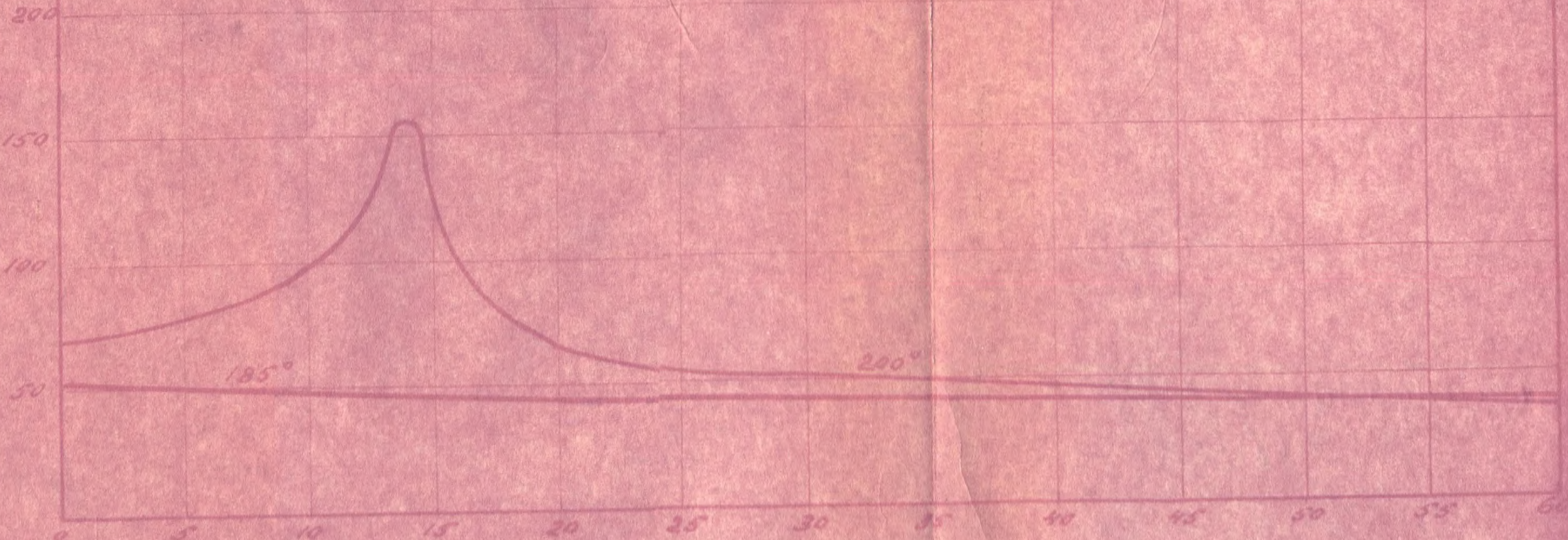


106-1

Рис. 13137.

Выделение тепла в различных зонах реакционной трубки.

— С-Выделение тепла, мкал/г



длина слоя катализатора



Таким образом мы видим, что максимальная температура газа, определенная на основе кинетических соображений (§ 13136) при температуре охлаждающей воды  $200^{\circ}$  равна  $213^{\circ}$ . Расчет, произведенный на основе теплового баланса процесса синтеза, в тех же условиях, дает максимальную температуру газа  $= 214^{\circ}$ .

Близкое совпадение полученных результатов позволяет нам сделать вывод о надежности обоих методов расчета.

### 132. Теоретический расчет процесса синтеза.

В то время как лаборатория занималась экспериментальным изучением работы длинного слоя катализатора в трубчатом реакторе с водяным охлаждением, быв. нач. ЛИИТ В.А. Каркавин, находясь в Москве, разработал теоретический метод расчета процесса синтеза для любых заданных внешних условий.

При разработке метода расчета В.А. Каркавин пользовался результатами подсчетов температур газа и стенок реакционной трубы, проведенными в 1945 г. на основе экспериментальных данных синтеза жидким углеводородом в железной реакционной трубке  $\varnothing 15$  мм, помещенной в чугунный блок (см. отч. ЛИИТ за 1945 г. т. 1 стр. 168-199).

Разработанный им метод расчета мы получили только в декабре 1946 г. и поэтому пока не смогли получить полного соответствия теоретических расчетов с данными нашего исследования, проведенного в течен в 1946 г. Частично это зависит от того, что для исследования работы длинного слоя катализатора, в 1946 г. нами был использован трубчатый реактор с водяным охлаждением, в то время как в 1945 г. для этой же цели использовался чугунный блок и результаты исследований 1946 г.



отличаются от исследований 1945г.

Т.к. данные 1945г. получены в условиях близких к промышленным, мы считаем, что их необходимо дополнить целым рядом опытов, после чего внести необходимые поправки в предложенный В.А. Аржавиним метод расчета. Можно надеяться, что в результате он (расчет) окажет большую помощь при конструировании реакторов синтеза и исследованиях каталитических процессов, тем более, что уже сейчас при введении ряда поправок теоретический расчет дает удовлетворительное совпадение с опытными данными, полученными в блоке с водяным охлаждением.

Разработанный В.А. Аржавиним метод расчета приводится в §§ 1321-13225.

#### 1321. Зависимость скорости реакции синтеза от температуры.

Распределение температуры в слоях катализатора позволяет произвести расчеты скорости реакции и выявить температурную зависимость последней. Порядок реакции не является точно установленным, однако, если учесть, что определяющей скоростью процесса синтеза является стадия адсорбции и деформации описи углерода на каталитической поверхности, то можно ожидать, что скорость должна быть пропорциональна парциальному давлению описи углерода или суммарному давлению реагирующих газов  $CO + 2H_2$ , т.е. быть близкой к первому порядку. Шторх также считает, что реакция синтеза углеводородов на никелевом катализаторе следует уравнению первого порядка. С другой стороны Эддус нашел нулевой порядок реакции на  $Fe-Cu-ThO_2-K_2CO_3$  контакте.

Наши данные лучше всего соответствует предположению о первом порядке реакции, т.е. уравнению  $\frac{d(m+0)}{dt} = K'P$  где  $P$  есть парциальное давление непрореагировавших исходных газов  $CO + 2H_2$ . Другие испытанные уравнения, в которых скорость реакции принималась пропорциональной  $P^2$ ,  $\sqrt{P}$ ,  $\frac{P}{1+P}$



где  $P^1$  - порционное давление образовавшихся углеводородов, давали менее удовлетворительные результаты.

Учитывая дальнейшее применение найденных значений константы скорости для расчетов процесса синтеза, оказалось целесообразным выражать скорость количеством молей CO, реагирующих в 1 сек., т.е. пользоваться уравнением

$$\frac{d[CO]}{d\theta} = -K[CO];$$

где  $[CO]$  - концентрация окиси углерода в молярных долях.

Рассматривая 1-й участок катализаторного слоя между сечениями  $i-1$  и  $i$  и обозначая время пребывания газа в этом участке через  $\Delta\theta_i$  получим:

$$\int_{[CO]_{i-1}}^{[CO]_i} \frac{d[CO]}{[CO]} = -\bar{K}_i \int_0^{\Delta\theta_i} d\theta \quad (2)$$

Здесь  $\bar{K}_i$  есть среднее значение константы скорости для данного участка, в котором предполагается постоянство температуры. Из (2) следует

$$\bar{K}_i = \frac{2,3}{\Delta\theta_i} \lg \frac{[CO]_{i-1}}{[CO]_i}$$

Разбивая весь слой катализатора на короткие участки и принимая в каждом участке среднюю температуру газа и катализатора  $\bar{t}_g$  в соответствии с кривой рис. подсчитаны значения  $\bar{K}_i$  приведенные в таблице 1321-А.

Время пребывания газа в участке  $i$ ,  $\Delta\theta$  (графа 3), взято из таблицы 7133 (см. отчет ЛНХТ за 1945 г.), с введением поправки на температуру газа. Последняя  $\bar{t}_g$  взята по рис. с учетом площади под кривой и является средней для данного участка (графа 4).

Предполагаем как и раньше, что процесс синтеза заключается в реакции:  $CO + 2H_2 \rightarrow \frac{1}{9}(CH_2)_9 + H_2O$ ;

имеем следующие стехиометрические соотношения для участка слоя



Сечение $i-1$		Сечение $i$	
CO	$m_{i-1}$	$m_i = m_{i-1} - X_i$	
H <sub>2</sub>	$2m_{i-1}$	$2m_i = 2m_{i-1} - 2X_i$	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>g</sub>	$\tau_{i-1}$	$\tau_i = \tau_{i-1} + \frac{X_i}{g}$	
- H <sub>2</sub> O	$g\tau_{i-1}$	$g\tau_i = g\tau_{i-1} + X_i$	
инерт	$p$	$p$	
Всего.....	$n_{i-1}$	$n_i$	

Здесь через  $m$ ,  $\tau$ , и  $p$  обозначены количества молей CO, (CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub> и инертных газов (CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>), проходящих через данное сечение в 1 час, через  $n$  обозначено общее количество молей, а через  $X_i$  - количество молей CO, прореагировавших в  $i$ -ом участке.

Таблица В 121-А

Значение константы скорости процесса синтеза углеводородов.

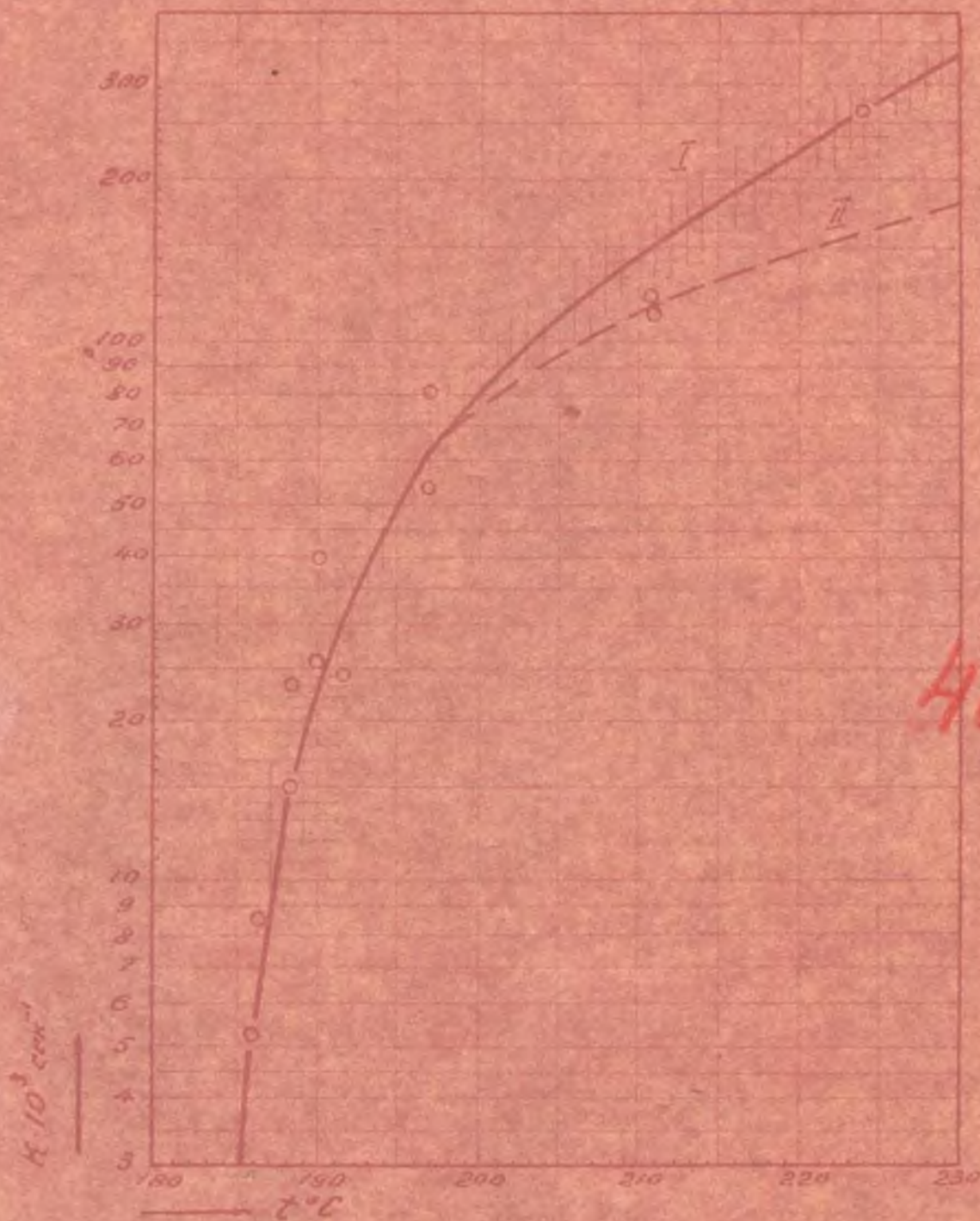
Уча-Или- ст-на ни слоя слоя в см.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\Delta\theta_i$	$\bar{t}_{gi}$	$\tau_i \cdot 10^4$	$\Delta\tau_i \cdot 10^4$	$X \cdot 10^4$	$m_i$	$n_i$	$[CO]$	$\frac{[CO]_{i-1}}{[CO]_i}$				
сек	с	Мо/л	Мо/л	Мо/л	Мо/л	Мо/л	Мо/л	Мо/л				
0	0,000	132	0,00	-	-	0,1140	0,4060	0,2800	-	-	-	-
1	2,5	0,446	186	1,01	1,01	9,09	0,1131	0,4048	0,2796	0,0010	5,2	
2	5	0,458	188,5	3,07	2,06	18,5	0,1112	0,4008	0,2775	0,0030	15	
3	7,5	0,452	190	6,07	3,00	27,0	0,1085	0,3957	0,2744	0,0050	26	
4	10	0,461	191,5	8,73	2,66	23,9	0,1062	0,3912	0,2715	0,0047	24	
5	12,5	0,465	197	14,65	5,92	53,3	0,1009	0,3811	0,2647	0,0107	53	
6	15	0,470	211	25,64	10,79	98,8	0,0910	0,3624	0,2511	0,0226	111	
7	17,5	0,476	224	46,50	20,86	187,5	0,0722	0,3270	0,2210	0,0560	281	
8	20	0,517	211	54,40	7,90	71,8	0,0650	0,3134	0,2076	0,0270	120	
9	22,5	0,583	197	59,55	5,25	47,2	0,0603	0,3045	0,1981	0,0208	80	
10	25	0,609	190	62,10	3,45	22,0	0,0581	0,3003	0,1935	0,0104	40	
11	27,5	0,621	1835	63,70	1,60	14,4	0,0567	0,2976	0,1906	0,0063	23	
12	32,4	1,250	186,5	64,10	0,40	3,5	0,0563	0,2970	0,1887	0,0046	8,1	



110-1

Рис. 1321-А.

Зависимость скорости реакции от  
температуры.





между сечениями  $i-1$  и  $i$ . Отсюда следует, что

$$m_i = m_{i-1} - X_i \quad m_i' = m_{i-1}' - 1,889 \cdot X_i$$

Значение  $\eta_i$  в каждом сечении (графа 5) подсчитаны по уравнению

$$\eta_i = \frac{(m+b) \cdot 0,0091}{126} = 0,722 \cdot 10^{-4} (m+b)$$

где  $(m+b)$  - экспериментально найденный выход г/м<sup>3</sup> жидких углеводородов в данном сечении катализаторного слоя.

В графе 6 приведено значение  $\Delta \eta_i$  и в графе 7 - значение  $X_i = 9 \Delta \eta_i = 9 (\eta_i - \eta_{i-1})$ . Значения  $m_i$  и  $m_i'$  (графы 8 и 9) подсчитаны по уравнениям (4). Концентрация окиси углерода в данном сечении равна  $[CO]_i = \frac{m_i}{\eta_i}$ .

Полученные результаты показывают ясный параллелизм между значениями  $K$  и  $t_g$ . Представленная на рис. 1321-А температурная зависимость константы скорости показывает сравнительно небольшой разброс точек, особенно если учесть ряд сделанных допущений и прежде всего необходимость усреднения температуры в данном участке. Последнее обстоятельство особенно сильно проявилось в участках 6 и 8, в которых имело место максимальное изменение температуры. Поэтому точки, соответствующие этим участкам, отклоняются от кривой на 4-6°, тогда как остальные точки отклоняются не более чем на 3°.

Синтез углеводородов представляет сложный комплекс ряда последовательных и параллельных реакций, причем температура влияет не только на скорость, но также и на направление процесса. Естественно поэтому, что сделанное обобщение простым кинетическим уравнением (1) не может дать точных результатов и его следует считать скорее эмпирическим. Однако это обобщение опытных данных является весьма важным для целей дальнейших практических расчетов и анализа работы катализаторного слоя в различных реакционных аппаратах. Для этой цели и



применяются данные рис. 1321-А.

Отмеченное обстоятельство подтверждается отсутствием прямолинейной зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  (см. рис. 1321-Б). Две основные реакции - образование жидких углеводородов и образование метана накладываются одновременно и преимущественное протекание той или другой реакции определяется температурой.

В таблице В 1321-Б приведены средние значения температурного коэффициента константы скорости

Таблица В 1321Б

Температурный коэффициент скорости реакции.

$\Delta t^\circ$	190-200	200-210	210-220
$\frac{K_{t+10}}{K_t}$	3,45	1,79	1,59

Полученные значения константы скорости, не претендуя на точность, являются первым приближением к действительности. Приблизительное соответствие значений  $K$  при одинаковых температурах как на под'еме температурной кривой, так и на ее падении оправдывают сделанный выше вывод о том, что интенсивность работы отдельных слоев катализатора определяется в первую очередь их температурным режимом.

1322 Теплоотвод в трубке с водяным охлаждением.

13221 Общие соображения.

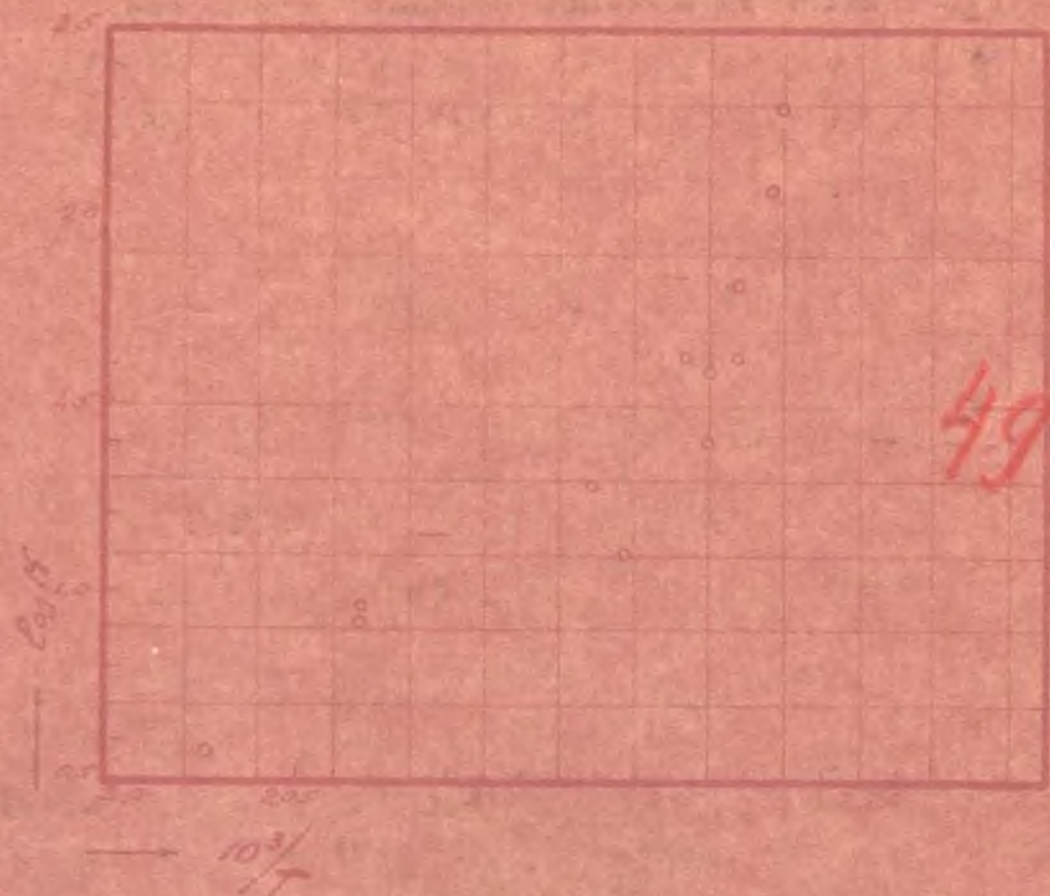
Учитывая температурную зависимость скорости образования углеводородов, можно надежды к теоретическому расчету процесса синтеза при любых заданных внешних условиях, т.е. к анализу работы катализаторного слоя и установлению количественных требований к охлаждающей поверхности, которая обеспечивала бы надлежащий оптимальный температурный режим всего реакционного пространства.



112-1

Рис 1321-Б.

Зависимость  $\log H$  от  $1/T$





Таким образом, задача заключается в выводе уравнений, которые полностью описывали бы протекание процесса синтеза в слое катализатора, находящегося в реакционном аппарате с данными тепловыми свойствами или, наоборот, исходя из заданного температурного режима катализаторного слоя, требуется определить охлаждающую поверхность в различных его участках.

Очевидно, что эта задача должна решаться путем составления материальных и тепловых балансов для всех сечений катализаторного слоя. Эти балансы должны быть увязаны между собой таким образом, чтобы степень протекания реакции в данном элементарном участке слоя соответствовала бы температуре, которая определяется теплом приносимым и уносимым газом, теплотой реакции и теплотой, переданной стенкам реакционной трубы. Очевидно также, что составление общих балансов для всего катализаторного слоя не может решить поставленной задачи.

Рассмотрим процесс синтеза в трубе диаметром 15 мм и длиной 2 м., охлаждаемой снаружи кипящей водой и, следовательно, с постоянной температурой стенок  $T^0$ . Эта температура отвечает "температуре синтеза". Газ поступает в слой катализатора нагретый предварительно до этой температуры. Требуется рассчитать температурный режим слоя катализатора.

Первая попытка подобного расчета была сделана Ламколером (1938), который рассмотрел вопросы передачи тепла и распределения температур в реакционных аппаратах и вывел приближенное уравнение для определения диаметра реакционной трубы, в которой избыточная температура в середине катализаторного слоя не превышает заданной величины  $\theta$ . Это уравнение имеет вид:

$$d^2 = \frac{1}{4} \cdot \frac{16RT^2\bar{\lambda}}{u_2 G \gamma} \cdot \frac{q \theta}{RT^2} e^{-2R/RT^2}$$



Здесь  $d$  - диаметр трубки

$f$  - фактор, имеющий максимальное значение

в начальном сечении катализаторного слоя

$\lambda$  - эффективный коэффициент теплопроводности

катализатора  $\lambda = \lambda_{\perp} + \lambda_s$  где  $\lambda_{\perp}$

учитывает теплопроводность в радиальном

направлении, а  $\lambda_s$  влияние лучеиспускания

между зернами катализатора. Кал/см.сек.<sup>0C</sup>

$Q$  - тепловой эффект реакции кал/мо

$q$  - теплота активации кал/мо

Принимая для неизвестного фактора  $f$  его максимальное значение  $f=1$ , получим диаметр  $d' < d$ . В трубке с диаметром  $d'$  максимальная избыточная температура в слое катализатора будет меньше  $\theta$ .

Для наших условий каталитического синтеза углеводородов, согласно Дамколеру приближенно должно быть:

$$T=500^{\circ}\text{K}, \lambda = 0,1 \frac{\text{ккал}}{\text{м.г.}^{\circ}\text{C}} = \frac{0,1}{360} \frac{\text{г.кал}}{\text{см.сек.}^{\circ}\text{C}} \quad Q = 50 \cdot 10^3 \frac{\text{кал}}{\text{мо}}$$

$$q = 20 \cdot 10^3 \frac{\text{кал}}{\text{мо}}, \quad \theta = 10^{\circ}$$

Для выражения начальной скорости реакции в требуемых единицах, учитываем, что при 1 атм и 500<sup>0</sup> в 1 см<sup>3</sup> газа находится  $2,43 \cdot 10^{-5}$  мо, или в см<sup>3</sup> объема катализатора - около  $1,10^{-5}$  мо (заполнение 50%). Если в 1 сек. превращается 10% CO, в соответствии с мономолекулярной константой скорости реакции  $k=10^{-1}$  сек<sup>-1</sup>, то  $I_a = 1,10^{-5}$  мо/сек.см<sup>3</sup>.

Подставляя в (1) получим:

$$\frac{q\theta}{RT^2} = 0,4, \quad \frac{q\theta}{RT^2} \cdot e^{-\frac{q\theta}{RT^2}} = 0,268,$$

$$(d')^2 = \frac{16 \cdot 2 \cdot 500^2 \cdot 0,1 \cdot 0,268}{10^{-6} \cdot 50 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 360} = 0,596 \quad d' = 0,77 \text{ см.}$$

Таким образом, максимальный перегрев середины катализаторного слоя должен быть несколько меньше 10<sup>0</sup> в трубке



диаметром 8 мм. Этот расчет является весьма ориентировочным и далеко не отвечает поставленным выше требованиям анализа условий работы катализаторного слоя.

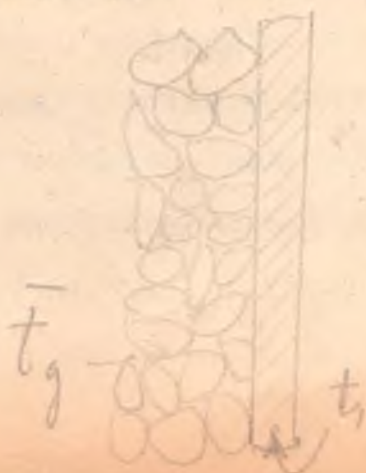
Очевидно, что еще менее удовлетворительные и случайные результаты должны дать попытки расчетов, в которых учитывается среднее количество выделяющегося тепла по всему объему катализатора. Принимаемая в таких расчетах допустимая разность температур между серединой катализаторного слоя и его периферией (обычно  $10^{\circ}$ ) является - совершенно необоснованной.

Сделанная нами попытка применения метода расчета температур в катализаторном слое, разработанного Вильгельмом, Иконсоном и Антоном, не дала удовлетворительных результатов. Уравнения этих авторов непосредственно применимы к реакциям идущим без изменения объема. Для нашего случая синтеза углеводородов принимают очень сложный вид, непригодный для практического использования. Кроме того, согласно Вильгельму тепло, передаваемое стенкам реакционной трубки, определяется как разность между теплотой реакции и теплом, затраченным на нагревание газа. Это тепло передаваемое стенкам должно соответствовать коэффициентам теплообмена, но в общем ходе расчета оно не принимается во внимание.

С нашей точки зрения передача тепла стенкам реакционной трубки происходит главным образом конвективным путем от газа, омывающего поверхность трубки, и поэтому определяется

разностью температур  $t_g - t_i$  (см. рис).

Совершенно очевидно, что через участки катализатора, обладающего низкой теплопроводностью и соприкасающиеся лишь отдельными точками со стенками трубки, может быть передано значительно меньше тепла, чем от газа, поток которого является





сильно завихренным благодаря наличию кусочков катализатора. Эта конвективная передача от газа к стенкам трубы определяет количество тепла, отводимого из реакционной зоны, которое должно быть учтено при составлении теплового баланса. Некоторое дополнительное количество тепла, передаваемое непосредственно от кусочков катализатора стенкам трубы может быть в первом приближении учтено в виде поправки путем принятия повышенного значения коэффициента теплоотдачи от газа к стенке.

Несмотря на кажущуюся на первый взгляд примитивность, этот подход является, по нашему мнению, наиболее реальным и отвечающим механизму отвода тепла из реакционной зоны. Основной проверкой сделанных допущений в отношении коэффициента теплоотдачи должно явиться соответствие суммарных результатов расчета выходов после чего слоя катализатора с наблюдаемыми на опыте.

Таким образом, применяемый нами метод расчета отличается от всех других применявшихся методов прежде всего изложенным взглядом на механизм передачи тепла к охлаждающей поверхности. Этому вопросу не уделялось должного внимания, несмотря на его безусловное доминирующее значение. Условия теплоотвода у охлаждающей поверхности определяют средние температуры газа и катализатора в данном участке реакционного слоя. Эти средние температуры близки между собой.

Изложенный ниже метод расчета дает изменение средней, для данного поперечного сечения, температуры с длиной работающего слоя катализатора. Вопрос о максимальных температурах в точках катализатора, наиболее удаленных от охлаждающих поверхностей, может быть далее решен путем применения метода Вильгельма.



13222. Метод расчета температуры в слоях катализатора.

Из уравнения (3) § 1321 имеем:

$$\lg [CO]_i = \lg [CO]_{i-1} - \frac{K_i \Delta \theta_i}{2,3} = \lg [CO]_{i-1} - \delta_i \quad (1)$$

Это уравнение справедливо при постоянной температуре, т.е. в достаточно коротком участке катализаторного слоя, в котором может быть принята средняя температура газа  $t_g$  и в ней отнесено среднее значение константы скорости  $\bar{K}_i$ .

Задача вычисления температуры по длине работающего слоя катализатора не может быть сведена к одному уравнению, которое давало бы зависимость  $t_g = f(l)$  ввиду наличия большого числа переменных и сложных соотношений между последними. Одним из этих соотношений является логарифмическое уравнение (1), неразрешимое относительно  $[CO]_i$  в явном виде. Зависимость константы скорости от температуры задается графиком рис. 1321-А. Теплоемкость газовой смеси при различных степенях превращения также целесообразно рассчитать заранее и построить диаграмму, удобную для интерполяции.

Для расчета разбиваем слой катализатора по длине на ряд коротких участков в каждом из которых принимаем температуру постоянной. Длина участков должна быть выбрана в соответствии со скоростью изменения температуры, т.е. участки должны быть взяты достаточно короткими на крутых частях температурной кривой.

Для расчета участка следует вначале задаться температурой  $t_{g,i}$  и общим количеством молей газа в конце участка  $n_i$  и определить средние значения этих величин для данного участка. Далее находится средний объем газа и время его пребывания в участке катализаторного слоя.

Полученные данные позволяют вычислить величину  $\delta_i$  и затем по уравнению (1) концентрацию окиси углерода в конце участка  $[CO]_i$ . Далее рассчитывается величина  $X_i$ , т.е. количество молей окиси углерода, прореагировавших в



данном участке. Для этого принимаем во внимание, что

$$[CO]_i = \frac{m_i}{n_i} = \frac{m_{i-1} - x_i}{n_{i-1} - 1,889 x_i} \quad (\text{см. § 1321})$$

откуда следует

$$x_i = \frac{m_{i-1} - [CO]_i n_{i-1}}{1 - 1,889 [CO]_i}$$

Теперь можно проверить значение  $n_i$ , которым мы задались в начале расчета:

$$n_i = n_{i-1} - 1,889 x_i$$

Если значение  $n_i$  вычисленное по (3) близко к значению принятому в начале, то расчет участка можно продолжать, в противном случае его следует повторить, задавшись другой величиной  $n_i$ .

Для расчета количества тепла, выделившегося в участке, принимаем теплоту реакции на 1 ч образовавшихся жидких углеводородов равной 4,5 ккал или  $\frac{4,5 \cdot 126}{9} = 63,0$  ккал на 1 мо прореагировавшей омыси углерода. Тогда приход тепла от реакции в участке равен  $\Delta H_i = 63 x_i$  ккал/ч.

Для определения изменения температуры газа  $\Delta t_{g,i}$  в участке составляем уравнение теплового баланса:

$$\pi d \alpha (t_{g,i} - t_1) \Delta l + n_i c_{p,i} \Delta t_{g,i} = \Delta H_i$$

$$m_i R_{g,i} t_{g,i} = t_{g,i-1} + \frac{\Delta t_{g,i}}{2}, \text{ мо}$$

$$\pi d \alpha \left( t_{g,i-1} + \frac{\Delta t_{g,i}}{2} - t_1 \right) \Delta l + n_i c_{p,i} \Delta t_{g,i} = \Delta H_i$$

$$\text{откуда } \Delta t_{g,i} = \frac{\Delta H_i - \pi d \alpha \Delta l (t_{g,i-1} - t_1)}{n_i c_{p,i} + \frac{\pi d \alpha \Delta l}{2}}$$

Здесь  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи от газа к стенке реакционной трубы,  $d$  - диаметр трубы,  $\Delta l$  - длина рассчитываемого участка и  $n_i c_{p,i}$  - теплоемкость газовой смеси в участке.

Теперь можно проверить значение  $t_{g,i}$ , которым мы задались в начале расчета:

$$t_{g,i} = t_{g,i-1} + \Delta t_{g,i}$$



Если значение  $t_{g,i}$  вычисленное по 15) близко к значению, принятому в начале, то остается определить значения  $m_i$  и  $n_i$  в конце участка по уравнениям:

$$m_i = m_{i-1} - X_i \quad \text{и} \quad n_i = n_{i-1} + \frac{X_i}{3}$$

Если получилось значительное расхождение в значениях  $t_{g,i}$  то расчет следует повторить, задавшись другой величиной.

Степень превращения окиси углерода в конце данного участка определяется по уравнению

$$\beta_i = \frac{g \cdot z_i}{m_0} \quad \text{или} \quad \beta_i = 1 - \frac{m_i}{m_0} \quad (7)$$

Таким образом, расчет  $i$ -го участка катализаторного слоя осуществляется следующим образом.

1) Для входного сечения участка известны  $t_{g,i-1}$ ,  $n_{i-1}$ ,  $m_{i-1}$ ,  $[CO]_{i-1}$ ,  $z_{i-1}$ ,  $\beta_{i-1}$ ,  $\theta_{i-1}$ , задаемся значениями  $t_{g,i}$  и  $n_i$  для конца выбранного участка  $\Delta l_i$

2) Определяем средние значения  $\bar{t}_{g,i} = \frac{t_{g,i-1} + t_{g,i}}{2}$  и  $\bar{n}_i = \frac{n_{i-1} + n_i}{2}$ ,  $\bar{T}_i = 273 + \bar{t}_{g,i}$  и  $\bar{v}_i = \bar{n}_i R \bar{T}_i$

3) Находим объем участка и время пребывания газа в нем  $\Delta V_i = A \Delta l_i$ ,  $\Delta \theta_i = \frac{\Delta V_i \cdot 3600}{\bar{v}_i}$  где  $A$  - площадь поперечного сечения трубы и  $f$  - степень заполнения реакционного пространства катализатором. Объем газа  $\bar{v}_i$  удобно относить к часовому количеству, а время  $\Delta \theta_i$  выразить в секундах.

4) Определяем значение  $\delta_i = \frac{\bar{\kappa}_i \Delta \theta_i}{2,3}$  причем величину  $\bar{\kappa}_i$

берем из графика 1321-А для средней температуры участка  $\bar{t}_{g,i}$

5) Находим концентрацию CO в конце участка

$$\lg [CO]_i = \lg [CO]_{i-1} - \delta_i$$

6) Находим значение  $X_i$  по ур-ню (2)

7) Проверяем правильность выбранного значения  $n_i$  по (3)

8) Определяем приход тепла от реакции в участке  $\Delta H_i = 63X$



- 9) Находим изменение температуры газа в участке  $\Delta t_{g,i}$  по (4)
- 10) Проверяем правильность выбранного значения  $t_{g,i}$  по (5)
- 11) Находим  $m_i$ ,  $n_i$  и  $\beta_i$  по (6) и (7).

Этим расчет участка оканчивается и известны все величины для расчета следующего участка.

Температуру  $t_g$  удобно отсчитывать от температуры стенки, принимая последнюю за условное начало. Тогда  $t_1 = 0$ , а  $t_g - 5$  выражает разность температур, определяющую теплоотдачу от газа стенке.

### 13223. Сводка принятых обозначений.

Приводим сводку обозначений с указанием размерностей величин в удобных для расчета единицах измерения.

- $A$  - площадь поперечного сечения реакционной трубки ( $\text{м}^2$ )
- $\beta$  - степень превращения окиси углерода, доли единицы).
- $i$  - порядковый номер участка от начала катализаторного слоя
- $K$  - константа скорости реакции ( $\text{сек}^{-1}$ )
- $l$  - длина реакционной трубки (м)
- $m_i$  - количество окиси углерода, проходящей через сечение  $i$ ,  $l$  выше  $i$ -го участка ( $\frac{\text{Мо}}{\text{г}}$ )
- $n_i$  - общее количество газа, проходящего через сечение  $i$  ( $\frac{\text{Мо}}{\text{г}}$ )
- $n_i$  - количество паров углеводородов, проходящих через сечение  $i$  ( $\frac{\text{Мо}}{\text{г}}$ )
- $p$  - количество инертных газов ( $\frac{\text{Мо}}{\text{г}}$ )

х) Сечение в конце  $i$ -го участка.



$^{\circ}\text{S}$  - условное начало температурных отсчетов.

$t_{g,i}$  - температура газа в сечении  $i$ , ( $^{\circ}\text{S}$  или  $^{\circ}\text{C}$ )

$\bar{t}_{g,i}$  - средняя температура газа в участке  $i$ , ( $^{\circ}\text{S}$  или  $^{\circ}\text{C}$ )

$t_i$  - температура стенки реакционной трубки ( $^{\circ}\text{S}$  или  $^{\circ}\text{C}$ ).

$\bar{T}_L$  - средняя температура газа в участке  $i$  ( $^{\circ}\text{K}$ )

$[\text{CO}]$  - концентрация CO в сечении  $i$  (доли моля).

$$\delta_i = \frac{\kappa_i \Delta \theta}{2,3} \text{ (безразм.)}$$

$\theta$  - время реакции, (сек)

$V_i$  - объем катализатора от начала до сечения  $i$  ( $\text{м}^3$ ).

$V$  - весь объем катализатора, ( $\text{м}^3$ )

$\bar{V}_i$  - средний объем газа при температуре  $\bar{t}_{g,i}$  ( $\frac{\text{м}^3}{\text{г}}$ )

$\alpha$  - коэффициент теплоотдачи от газа к охлаждающей поверхности,  $\frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot ^{\circ}\text{C}}$

$d$  - диаметр реакционной трубки (м)

$C_p$  - теплоемкость, ( $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$ )

$n_i C_{p,i}$  - теплоемкость газовой смеси, отнесенная к часовому количеству, ( $\frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot ^{\circ}\text{C}}$ )

$\Delta H_i$  - теплота реакции в участке  $i$ , ( $\frac{\text{ккал}}{\text{г}}$ )

$\Delta$  - приращение соответствующих величин.

$X_i$  - количество CO, прореагировавшее в участке  $i$  ( $\text{моль/г}$ )

$\Delta \theta$  - время контактирования в участке  $i$ , (сек.)

$f$  - свободное пространство между зернами катализатора (безразм.)

$$R - \text{газовое постоянное} = 8,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3 \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

#### 13224 Теплоемкость газовой смеси.

Для расчетов по приведенным выше формулам требуется значение теплоемкости газовой смеси в различных сечениях катализаторного слоя  $n_i C_{p,i}$ , отнесенное к часовым коли-



чествами проходящих газов. Ее удобно выразить в зависимости от общего количества газа, проходящего через данное сечение  $\xi \approx n$  мо/ч).

Подсчитав изменение состава и количества газовой смеси для различных степеней превращения окиси углерода ( $\beta$ ), а также соответствующее значение теплоемкости ( $c_p$ ), при условии принятых допущений, получим результаты, представленные на рис. 13224-А. Эти данные относятся к 1 мо исходного газа 28/56.

13224-А  $\Sigma$ -мо означает общее количество мо газа при данной степени превращения окиси углерода.

Из этого графика легко определить  $n_{c_p}$  в зависимости от  $n$  для данного частного случая. Например, пусть в реакционную трубку поступает  $n_0 = 1,58$  мо/ч газа, тогда, для некоторой степени превращения окиси углерода,  $n = 1,58 \Sigma$  мо. Умножая значение  $c_p$  (из рис. 13224-А) на  $n$ , получим теплоемкость, отнесенную к часовому количеству проходящей газовой смеси.

Зависимость  $n_{c_p}$  от  $n$  представлена на рис. 13224-Б, который удобно пользоваться при расчетах.

#### 13225. Результаты расчетов температур по длине катализаторного слоя.

Для реакционной трубки  $d = 15$  мм,  $l = 2$  м, охлаждаемой снаружи кипящей водой до температуры  $t_f$ , принимая объемную скорость прохождения газа  $100 \text{ ч}^{-1}$ , получим:

$$A = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2, V = A l = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3, v_0 = 0,0354 \text{ м}^3/2, \\ m_0 = \frac{35,4 \cdot 0,28}{22,4} = 0,4426 \text{ мо/2}, n_0 = \frac{35,4}{22,4} = 1,580 \text{ мо/2}, p = 0,253 \text{ мо/2}$$

$$f = 0,4, [CO] = 0,280 \text{ (газ 28/56)}, \gamma_0 = 0, \beta_0 = 0, \theta_0 = 0, \theta_{\infty} = 0.$$

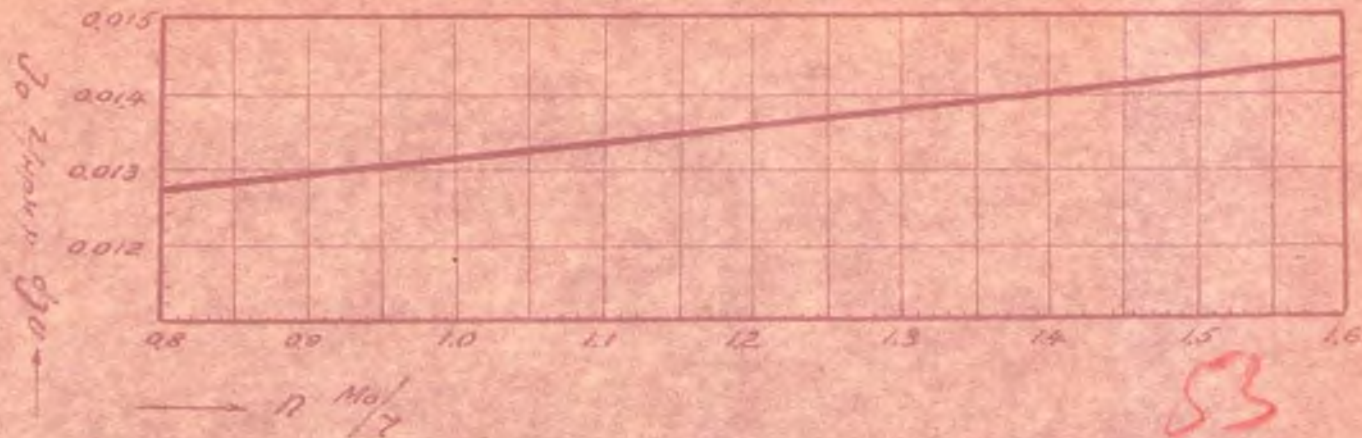
На рис. 13225А и 13225-Б представлены результаты расчетов для двух температур синтеза  $t_1 = 185$  и  $t_2 = 190^\circ$ . Посту-



122-2

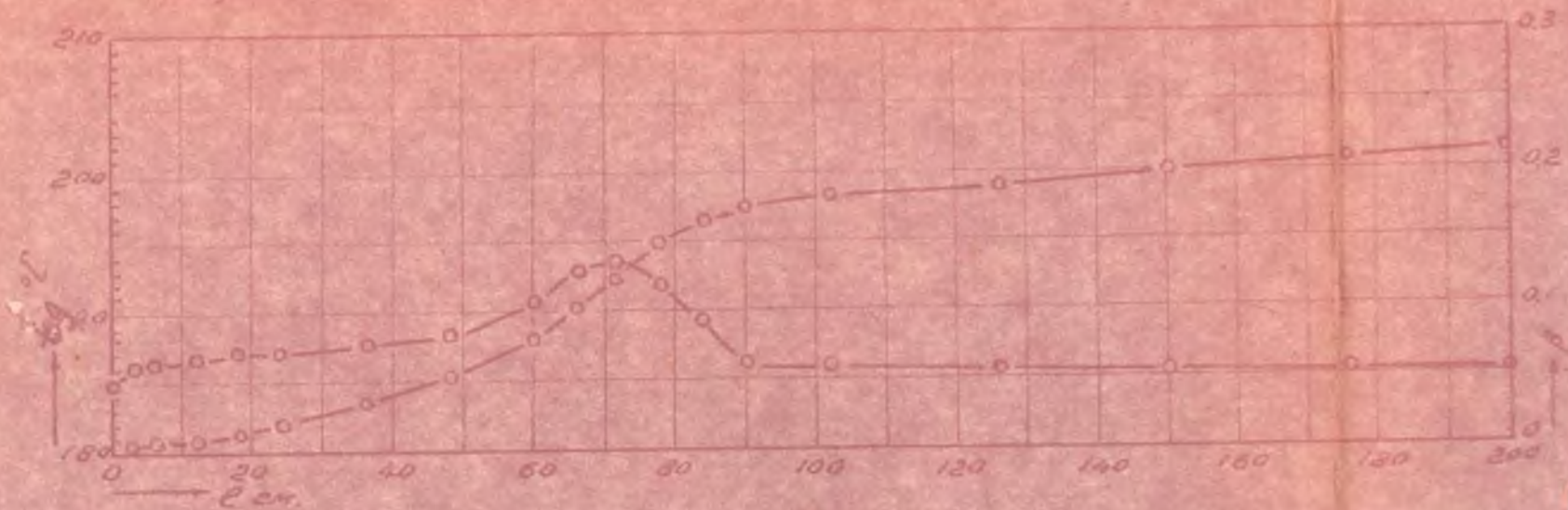
Рис. 13224-Б.

Теплоемкость газовой смеси,  
поступает газа  $n_0 = 1.58 \text{ мо/ч}$



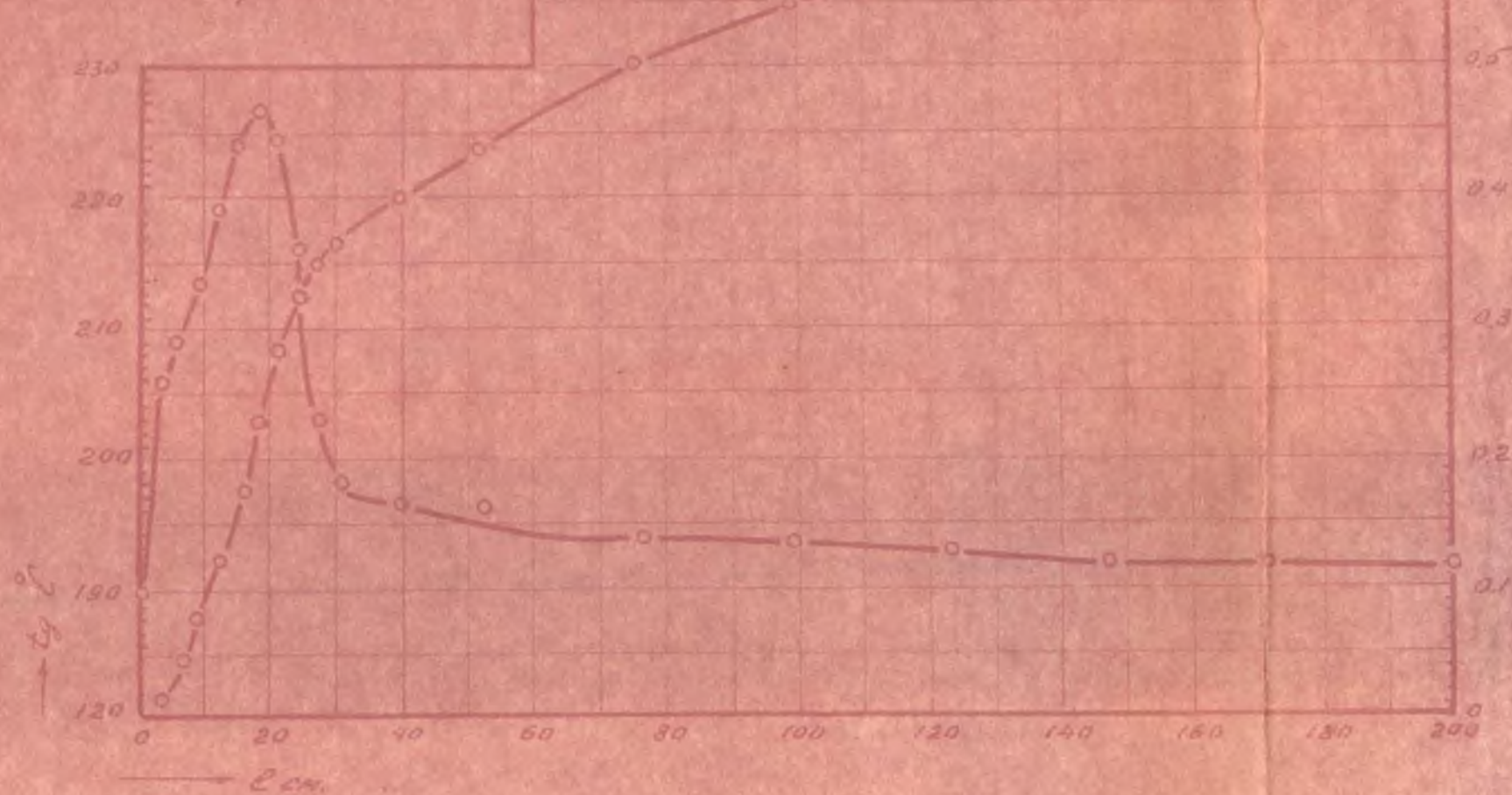


122-3

Рис. 13225-А.Трубка  $\phi=15$  мм с водяным охлаждением  $t=185^\circ$ 



122-4

Рис 13225-6.Шпатель ф-15мм с водя-  
ным охлаждением $t_0 = 190^\circ$ 

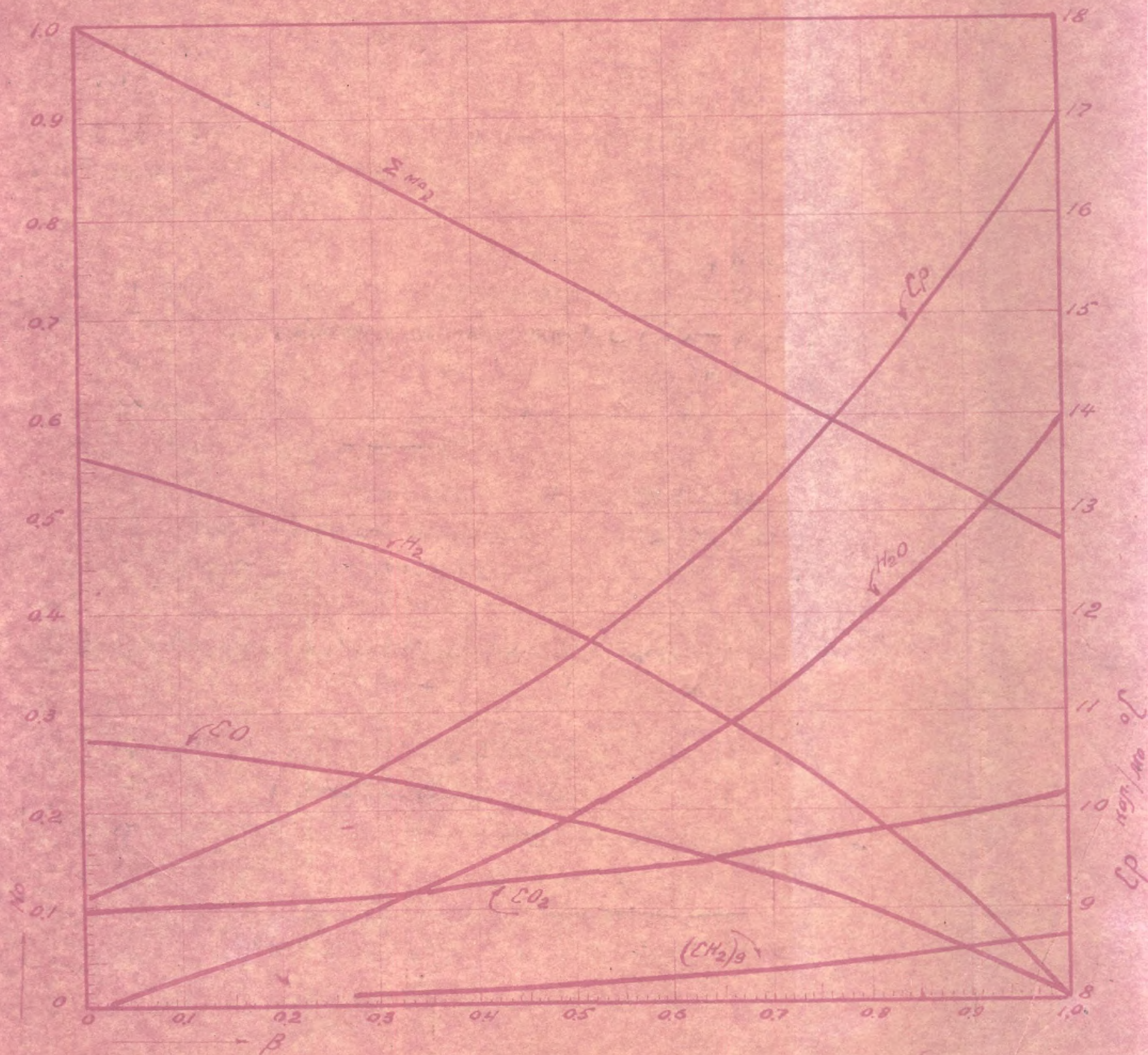


122-1

Рис 13224-А.

Изменение состава и теплоемкости газовой смеси.

Исходный газ 28/56.





пакший газ в обоих случаях нагревался до этих температур. На графиках даны кривые температуры  $t_g$  и степени превращения окиси углерода  $\beta$ .

Можно видеть, что резкие максимумы температуры имеют место и получаются при расчете по приведенным уравнениям. Неравномерность температуры катализаторного слоя существует, следовательно, и в трубах, охлаждаемых кипящей водой. Поэтому обеспечение равномерной температуры стенок еще далеко недостаточно для создания оптимальных условий процесса синтеза.

Проведенные нами опыты в трубах, охлаждаемых водой, показали также, что достигаемые при этом выходы почти не отличаются от выходов, полученных в описанных выше лабораторных трубах и блочных печах. Эти наблюдения полностью подтверждаются результатами расчетов.

Вычисленные температурные кривые хорошо передают протекание процесса. Вначале, во входных слоях катализатора происходит быстрый подъем температуры благодаря тому, что выделяющееся реакционное тепло не отводится, т.е. нет еще необходимой разности температур. Последняя постепенно возникает, что влечет за собой увеличение количества отводимого тепла и замедление дальнейшего роста температуры.

Далее происходит медленное нарастание температуры, ускоренное возрастающей одновременно скоростью реакции. Поэтому кривая все круче идет вверх благодаря тепловому автокатализу. При этом, однако, возрастают разности температур между газом и стенкой и, следовательно, количества отводимого тепла. Это обстоятельство замедляет и, через некоторое время, останавливает дальнейший рост температуры. Таким образом возникает максимум.



Этот максимум получается резко выраженным, т.е. происходящее одновременно замедление скорости реакции благодаря падению концентраций реагирующих газов, сейчас же обуславливает снижение температуры, что еще сильнее снижает скорость реакции и т.д.

Наконец, после быстрого падения температуры, наступает участок медленного ее снижения в соответствии с постепенным уменьшением скорости реакции. Здесь, соответственно равенности температур  $t_g - t_r$  тепло, отводимое из реакционной зоны, лишь немного превышает тепло, выделяющееся при реакции. В соответствии с ходом температурных кривых, получается S-образные кривые степени превращения окиси углерода.

Весьма существенно отметить, что острый максимум и сильное последующее замедление процесса объясняются одними тепловыми соотношениями в продолжении реакции первого порядка без тормозящего влияния продуктов. Поэтому вполне возможно, что продукты реакции вообще не оказывают замедляющего действия на ее скорость.

Противоположный вывод, сделанный рядом исследователей легко объясняется игнорированием ими вопроса о распределении температуры в слое катализатора. Действительно, предполагая изотермический процесс, опытные наблюдения можно объяснить только замедляющим влиянием продуктов реакции, тогда как с нашей точки зрения все явления количественно объясняются неравномерностью температуры в слое катализатора. Во всяком случае, вопрос о наличии тормозящего действия продуктов реакции пока неясен и требует более детального изучения.

Далее можно видеть, что незначительное изменение "температуры синтеза", вызывает гораздо более резкое изменение действительной максимальной температуры. Например,



повышение  $t$ , от 185 до 190°, т.е. на 5° вызывает возрастание максимальной температуры  $t_{g\max}$  от 193 до 227, т.е. на 34°, или почти в 7 раз больше. Это обстоятельство очень хорошо объясняет наблюдаемую на опыте чрезвычайную чувствительность процесса синтеза к температурным изменениям. Анализ работы катализаторного слоя с полной убедительностью вскрывает причину влияния небольших изменений температуры синтеза на процесс. Эти изменения усиливаются в 7 раз в слое катализатора и поэтому производят столь сильное действие. Сама же реакция синтеза не отличается особенной чувствительностью к температурным колебаниям (1321).

В связи с полученными результатами необходимо еще раз подчеркнуть невозможность отвода реакционного тепла благодаря только теплопроводности катализатора. Действительно при максимальном под'еме температуры выделяется большое количество реакционного тепла, отвод которого по вернам катализатора потребовал бы соответственно больших разностей температур. Например при максимальном под'еме температуры при  $\ell = 19$  см (рис. 13225-Б), выделение тепла составляет до 292000  $\text{kk}/\text{м}^2$ . Для отвода этого тепла необходимо наличие следующей разности температур на оси и на поверхности трубки (157):

$$\Delta t = \frac{q \cdot R^2}{4 \lambda} = \frac{292000 \cdot 0,0075^2}{4 \cdot 0,1} = 41^\circ$$

Таким образом, предположение об отводе реакционного тепла по катализатору приводит к разности температур в 41° в поперечном сечении слоя. В действительности эта разность температур должна быть во много раз меньше, т.к. только лишь небольшая часть реакционного тепла отводится по катализатору, а главное его количество переносит-



ся газом конвективным путем.

Производительность катализатора в зоне максимальной температуры весьма высока и достигает на участке  $l = 18 \text{ см}$  (рис. 13225-Б)  $65 \text{ г}(\text{н}+\text{б})/\text{ч}$  на 1 л. катализатора, тогда как средняя производительность, считая на весь объем катализатора в реакционной трубке, составляет всего  $12 \text{ г}(\text{н}+\text{б})/\text{л.ч}$ . Совершенно очевидно, что если бы удалось задержать падение температуры газа после достижения максимума, то катализатор продолжал бы работать с высокой производительностью, которая лишь незначительно снижалась бы при уменьшении концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Например, в слое катализатора от начала до  $l = 18 \text{ см}$  (рис. 13225-Б) за время 0,77 сек. образуется  $0,0114 \text{ мо}(\text{CН}_2)_2$  в 1 час, что отвечает  $\beta$  степени превращения окиси углерода  $\beta = 0,233$ . В остальном слое катализатора длиной 182 см. за время 10,84 сек. образуется еще  $0,0232 \text{ мо}(\text{CН}_2)_2$ , в результате чего степень превращения возрастает до  $\beta = 0,702$ . Легко определить, какое потребовалось бы время контактирования для достижения той же степени превращения окиси углерода, если бы удалось задержать падение температуры.

Расчет показывает, что концентрация окиси углерода в сечении  $l = 18$  равна  $[\text{CO}] = 0,2448$ , а в конце катализаторного слоя, при  $l = 200$ ,  $[\text{CO}]' = 0,1429$ . Согласно уравнения (3) 1321, время, требующееся для такого понижения концентрации  $\text{CO}$  равно:

$$\theta = \frac{2,3}{K} \log \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}]'} = \frac{2,3}{0,275} \lg \frac{0,2448}{0,1429} = 1,96 \text{ сек.}$$

если принять  $K = 0,275$  при  $t_g = 226^\circ$ , что отвечает средней температуре участка максимальной производительности. Таким образом, при сохранении температуры в слоях катализатора за максимумом, можно сократить время контактирования от 10,84 сек. до 1,96 сек. или в 5,5 раз, при сохране-



ний тех же конечных выходов. Соответственно с уменьшением времени сокращается и длина слоя катализатора. Следовательно, достижение изотермичности процесса синтеза должно дать возможность весьма значительной его интенсификации и применения высоких объемных скоростей.

Вместо сокращения времени реакции, можно продолжать работать с той же объемной скоростью при изотермическом процессе, в результате чего выходы соответственно возрастут. Так например, если в рассмотренном случае газовую смесь после максимума контактировать еще 10 сек. при той же температуре, то конечная концентрация окиси углерода составит:

$$\lg [CO] = \lg 0,2448 - \frac{0,275 \cdot 10}{2,3}; [CO] = 0,0156,$$

что отвечает реагированию 0,3270 мо СО и образованию 0,0152 мо ( $CH_2$ ). Всего будет получаться 0,0114+0,0352=0,0466 мо ( $CH_2$ )<sub>g</sub> при степени реагирования СО равной  $\beta = 0,948$ , что соответствует выходу 234 мл (н+б) из 1 м<sup>3</sup> газа 28/56.

Указанные результаты должны достигаться при однократном пропускании газа через катализатор и поэтому применение многоступенчатого контактирования должно оказаться ненужным. Самый принцип применяемого обычно 2-3-х кратного контактирования является неправильным. Действительно, конденсируя продукты, образовавшиеся в 1-ой ступени, мы повышаем концентрации СО и Н<sub>2</sub> в газовой смеси, в следствие чего, при обычной работе, во 2-ой ступени реакция действительно ускорится, однако при этом неизбежно возникнет температурный максимум, после чего реакция опять затихнет. Совершенно очевидно, что такая неравномерная работа является мало удовлетворительной. С нашей точки зрения следует, вместо охлаждения газа и конденсации продуктов, отрегулировать надлежащим образом температуру катализаторного слоя. Изложенные данные показывают, что этот путь является наиболее выгодным во всех отношениях.



Можно полагать, что при повышении давления картина работы катализаторного слоя не изменяется. Достигаемые при такой работе более высокие выходы объясняются исключительно увеличением времени контактирования, так как при повышении давления производительность катализатора не может быть увеличена ибо она лимитируется условиями теплоотвода и объемная скорость при работе под давлением применяется такая же как и при работе под атмосферным давлением. Совершенно очевидно, что и процесс под давлением также может быть весьма значительно интенсифицирован путем надлежащего изменения температурного режима катализаторного слоя.

Из изложенного следует принципиальная возможность повышения объемной скорости пропускания газа и работы с большими разностями температур  $t_g - t_1$ , благодаря которым обеспечивается надлежащий отвод теплоты реакции. Достигимый предел интенсификации ограничивается, очевидно, практическими условиями работы, так как при сильном возрастании  $t_g - t_1$  процесс будет становиться менее устойчивым и основанным на перегреве катализаторного слоя. Практические возможности здесь должны быть установлены опытным путем.

Изложенный метод расчета дает возможность проанализировать работу катализаторного слоя при любых заданных условиях и выявить таким образом преимущества и недостатки различных способов ведения процесса. Метод расчета пластинчатого реактора не отличается от изложенного метода расчета трубы, если предположить равномерность температуры охлаждающей поверхности. При более точных расчетах следует учитывать колебания последней и брать среднюю температуру  $\bar{t}_1$  для данного участка.

Изложенные данные о скорости реакции относятся к изученному нами нормальному никелевому контакту. Является безусловно необходимым изучение таким же образом других катализаторов, в первую очередь промышленного  $\text{Co-Mg-Th}$  контакта,



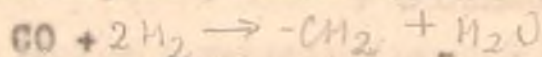
применяемого при работе под давлением.

1323. Поправка к кривой зависимости скорости реакции от температуры.

Из чисто теоретических соображений нам представляется необходимым ввести некоторую поправку в графики зависимости скорости реакции от температуры (рис. 132/4).

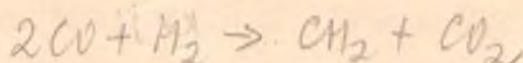
Как мы уже указывали, в условиях синтеза выход почти не зависит от концентрации окиси углерода, а зависит лишь от концентрации водорода.

Если допустить, что реакция идет по уравнению:



то математически безразлично будем-ли мы считать скорость реакции пропорциональной  $(\text{CO})$  или  $(\text{H}_2)$ .

Однако фактически водорода никогда не расходуется столько сколько требуется согласно приведенного выше уравнения, так как с одной стороны в процессе синтеза углеводородов происходят реакции гидрирования олефинов, что особенно сильно сказывается при образовании низкомолекулярных углеводородов, а также частично реакции с выделением  $\text{CO}_2$  по уравнению:



Что это действительно так можно видеть по анализам газов. Отношение  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$  в исходном газе никогда не сохраняется в газе. Поэтому для нахождения зависимости скорости реакции от температуры следует брать небольшие участки катализаторного слоя не только из-за необходимости усреднения температуры на данном участке, но и для того, чтобы величина

$$\lg \frac{[\text{CO}]_{i-1}}{[\text{CO}]_i}$$

была невелика, т.е. чем больше эта величина тем больше она отличается от величины

$$\lg \frac{[\text{H}_2]_{i-1}}{[\text{H}_2]_i}$$

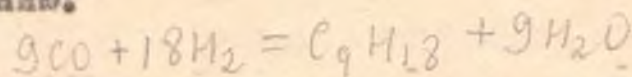
от которой действительно

зависит скорость

реакции



С другой стороны определенное значение для расчета величины  $K$ ; имеет то обстоятельство, что концентрация окиси углерода рассчитывается из экспериментально найденных выходов катких углеводородов при условии, что реакция идет по уравнению:



Однако в действительности образуются углеводороды различного молекулярного веса, при чем, чем больше длина слоя катализатора, тем больше молекулярный вес получающихся углеводородов, т.е. низкомолекулярные углеводороды вовлекаются в процесс синтеза ( )

Очевидно чем больше количество атомов углерода в молекуле образующихся в данном сечении углеводородов тем меньше будет величина  $n_i$  и тем больше  $[CO]$  и меньше  $K_i$ .

Так как в расчете количество атомов углерода в молекуле синтезируемых углеводородов принято равным девяти на всей длине слоя катализатора то очевидно, что величина  $K_i$  в начале катализаторного слоя будет занижена, а в конце завышена при чем отклонение этой величины от действительной будет тем больше чем больше  $\frac{[CO]_{i-1}}{[CO]_i}$

Наконец в расчете совершенно игнорируется тормозящее действие продуктов реакции хотя и признается, что этот вопрос еще неясен и требует более детального изучения.

Как известно эффект торможения продуктами реакции сводится к понижению на единицу кажущегося порядка гетерогенной реакции по сравнению с истинным.

Не исключена возможность, что истинный порядок реакции синтеза равняется двум.

Поэтому хотя ряд авторов и находит первый порядок реакции нельзя считать исключенным замедляющее действие продуктов реакции.



Все перечисленные выше соображения говорят за то, что наименее достоверной точкой является точка 7, но не точки 6 и 8 (см. рис. ) так как разность температур для этой точки такая же как для точек 6 и 8  $\Delta t = 13^\circ$ , а величина  $\lg \frac{[CO]_{i-1}}{[CO]_i}$  от которой как мы видели зависит правильность определения  $K_i$  является максимальной.

Если в первом приближении провести кривую через точки 6 и 8, то мы получим средние значения температурного коэффициента константы скорости приведенные в таблице № 1323.

Таблица № 1323

$\Delta t$ $\frac{K_{t+10}}{K_t}$	190-200°	200 - 210°	210 - 220°
	3,45	1,23	1,20

Как известно два основных фактора играют существенную роль для скорости гетерогенной реакции. С одной стороны наблюдаемая скорость реакции должна зависеть от скорости основного химического или физического процесса на поверхности раздела, с другой стороны, на эту скорость влияет скорость подвода компонентов реакции к металазовой поверхности и скорость удаления продуктов реакции с этой поверхности в окружающую среду. Скорость этих последних процессов определяется скоростью диффузии продуктов реакции из металазовой области в объем или скоростью диффузии компонентов реакции через слой парафина, покрывающий поверхность контакта.

Поэтому очевидно, что кинетика реакции синтеза может носить совершенно различный характер, в зависимости от соотношения скорости диффузии и скорости непосредственной химической (образования карбидов) или физической



(деформация окиси углерода) реакции на поверхности катализатора.

Как известно для гомогенной реакции часто наблюдается температурный коэффициент порядка 2-3 на  $10^\circ$ . Между тем температурный коэффициент диффузии:

$$\frac{Q_{T+10}}{Q_T} = 1,28.$$

Совершенно очевидно, что когда при исследовании скорости реакции в гетерогенных системах мы стабилизируемся со значением температурных коэффициентов, лежащими между 1 и 1,5, то это является существенным указанием на преобладающую роль диффузии.

С другой стороны, высокие температурные коэффициенты указывают на непосредственную зависимость скорости суммарного процесса от химического процесса.

Как видно из графика 1321А зависимости скорости реакции от температуры при низких температурах (до  $200^\circ\text{C}$ ), когда скорость реакции еще мала, процесс синтеза протекает в кинетической области, т.е. скорость суммарного процесса синтеза зависит от химической реакции. При высоких температурах (выше  $200^\circ$ ) скорость реакции синтеза определяется скоростью диффузии, т.е. процесса синтеза переходит в диффузионную область.

Однако наши опытные данные показывают, что и при температуре ниже  $200^\circ$  температурный коэффициент процесса синтеза также соответствует температурному коэффициенту диффузии. Так, например, из рис. 13133 можно видеть, что при температуре  $185^\circ$  скорость реакции равна  $9 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек}}$ , при температуре  $200^\circ$   $14,5 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек}}$ .

Для уточнения этого вопроса необходимо дополнительно провести ряд опытов и расчетов.



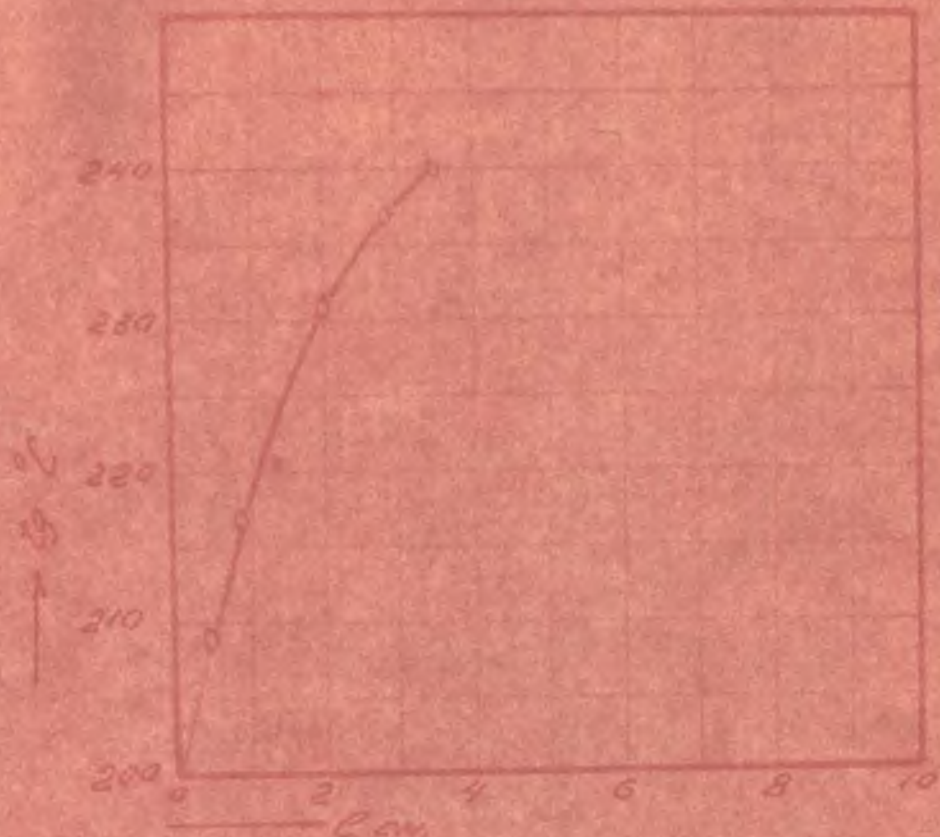
132-1

Рис. 1323-А.

Труба  $\phi=114$  мм с боковым охлаждением  $t_0 = 200^\circ\text{C}$ .

Скорость прогрева газа  $10^\circ\text{C}/\text{ч}$

Расчет производится по кривой I рис. 1321-А.



54



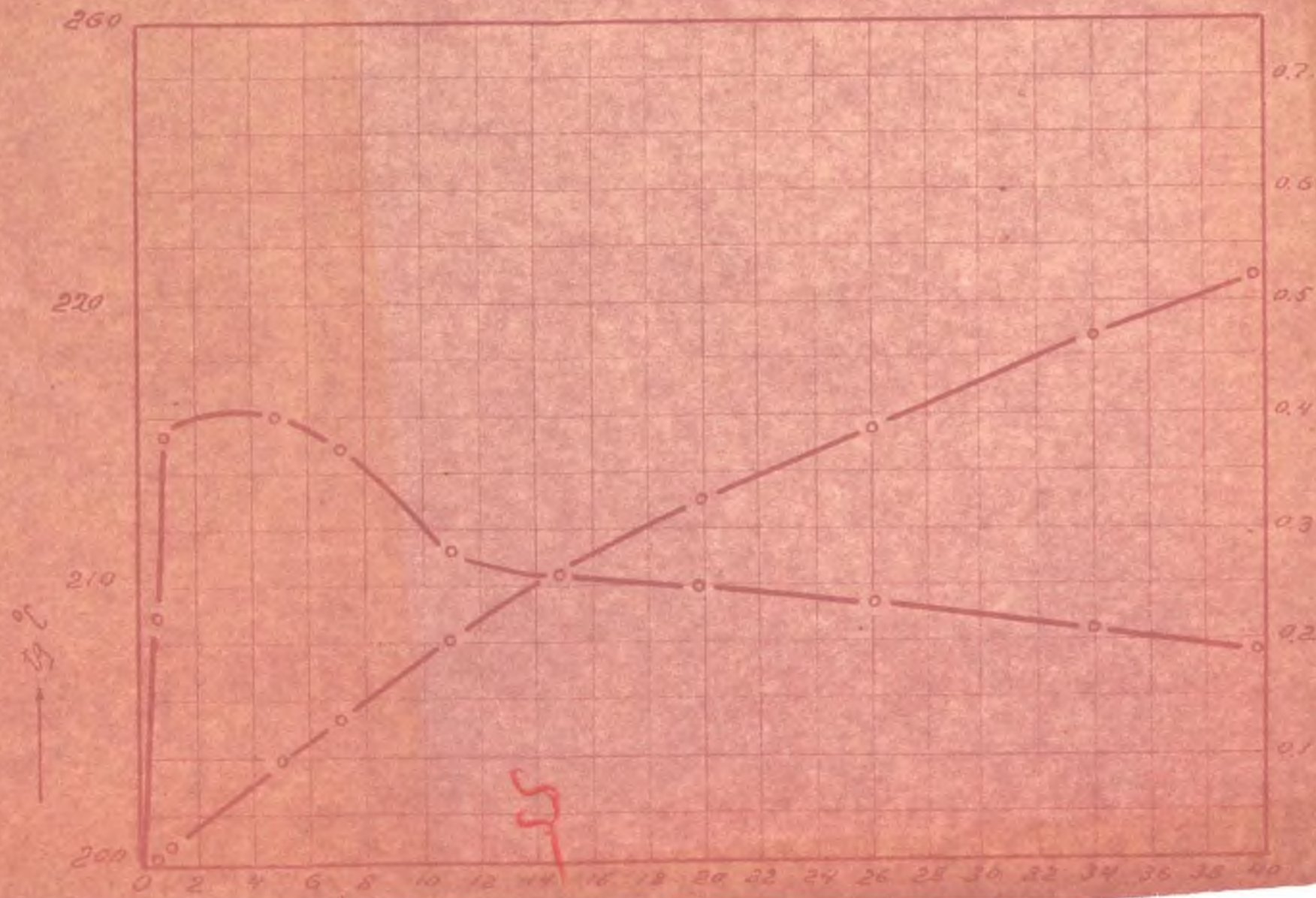
Рис. 1323-Б.

Труба  $\phi=11$  мм. с двойным охладением  $t_f=200^\circ$

Скорость газа =  $10 \text{ м/сек.}$

Расчет производился по кривой II рис. 1321-А.

132-2





На рис. 1323-А показаны результаты подсчета температур газа в реакционной трубке диаметром 11 мм при температуре охлаждающей воды  $200^{\circ}$ . Подсчет производится по методу Каржавина (см. 13222) пользуясь кривой I рис. 1321-А зависимости скорости реакции от температуры. Можно видеть, что уже на расстоянии 3,5 см. от входа температура достигает  $240^{\circ}$  и должна подняться еще выше т.е. в этих условиях при температуре синтеза " $200^{\circ}$ " должны образоваться не жидкие углеводороды, а метан. Наши опыты и расчеты (см. 13136 и 13137) показывают, что при этих условиях температура поднимается только до  $214^{\circ}\text{C}$ , после чего начинается снижение температуры.

На рис. 1323-В графически представлены результаты подсчетов температур и степени превращения окиси углерода, полученные с помощью кривой II рис. 1321-А.

Эти данные показывают, что по достижении  $216^{\circ}$  температура газа начинает снижаться. Такой вывод примерно соответствует нашим опытным данным.

Таким образом поправка, введенная в кривую зависимости скорости реакции от температуры из теоретических соображений, оправдывается нашими опытными данными.

#### 1324. Кинетика синтеза углеводородов.

Если при синтезе только одно из реагирующих веществ кинетически активно, то это означает, что поверхность целиком покрыта одним газом, адсорбирующимся лучше другого и реакция происходит при ударе молекул второго газа, обладающих достаточно энергией, об эту поверхность.

Следует однако иметь в виду, что оба газа: окись углерода и водорода сильно адсорбируются и борются за поверхность никеля, т.е. скорость реакции не будет зависеть от парциального давления газа, находящегося в большом избытке.



Так в случае большого избытка водорода поверхность катализатора, покрытая карбидами или окисью углерода, будет мала и величина ее, а следовательно и скорость реакции будет зависеть от парциального давления окиси углерода.

При недостатке водорода поверхность будет покрыта окисью углерода и скорость реакции будет пропорциональна концентрации водорода.

Такие теоретические представления подтверждаются экспериментальными данными.

На рис. 1324 представлено изменение

$$\frac{\text{выход из оптимальной смеси}}{\text{выход из данного газа}}$$

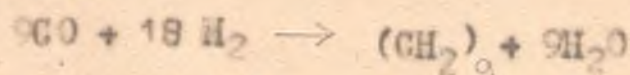
в зависимости от содержания в газе CO и H<sub>2</sub>.

Можно видеть, что при  $[H_2] > 60\%$  выход не зависит от парциального давления водорода и сильно увеличивается при увеличении концентрации окиси углерода. Увеличение концентрации водорода выше 60% при 20% окиси углерода даже снижает выход так как водород вытесняет окись углерода с поверхности катализатора и скорость реакции уменьшается.

При  $[H_2] < 40\%$  выход не зависит от содержания окиси углерода, т.е. поверхность при этом покрыта карбидами и выход увеличивается с увеличением концентрации водорода.

Из рис. 13133 видно, что при  $t = 185^\circ$  реакция протекает почти изотермически и влиянием температуры на скорость реакции в этом случае можно пренебречь.

Концентрация водорода в исходном газе 52%. Пользуясь уравнением реакции

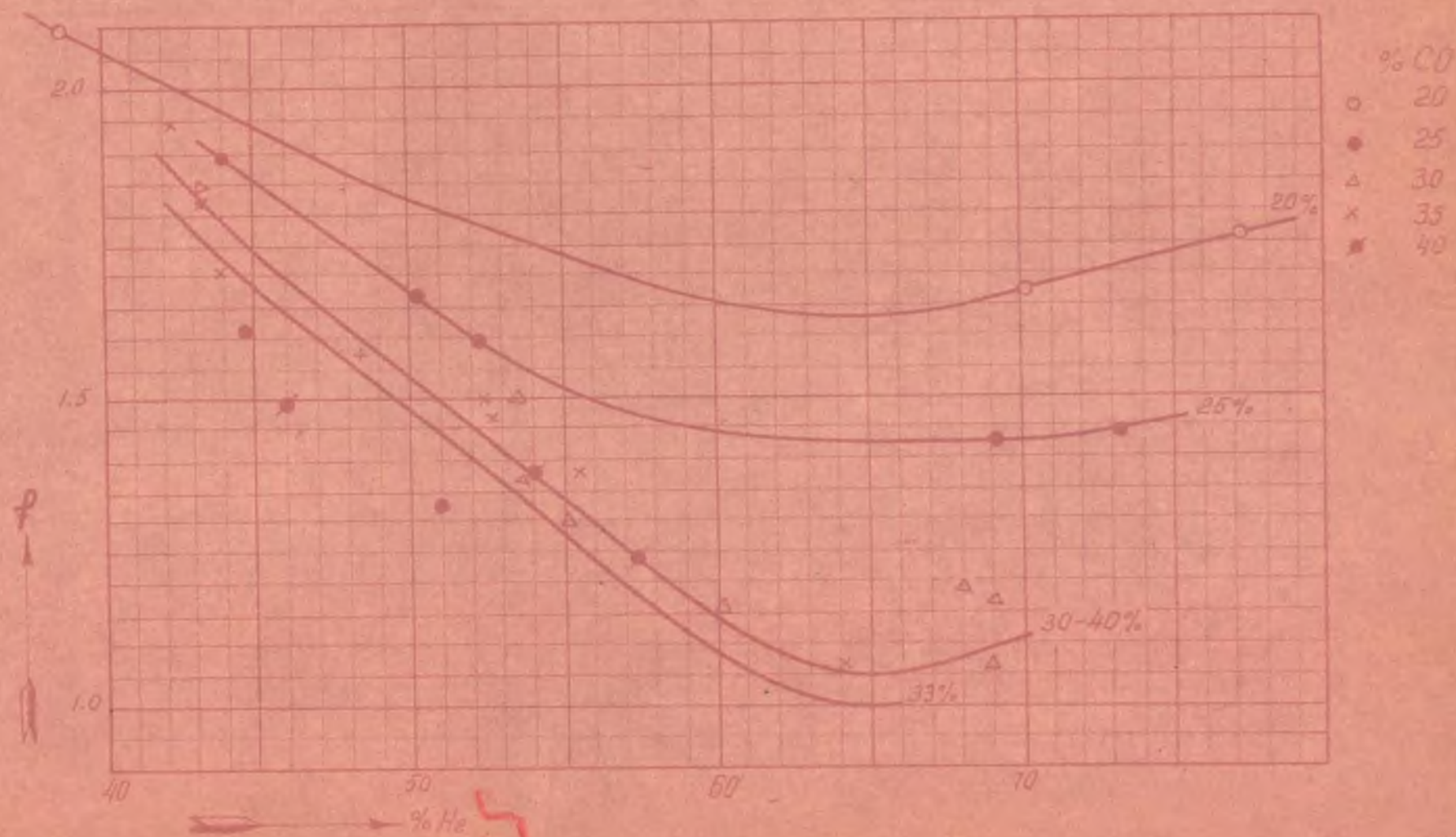


и принимая по таблице 13133 выход в 8 сек. контактирования 87 мл/м<sup>3</sup> находим концентрацию водорода в газе 33%.



# ИЗМЕНЕНИЕ $\rho$

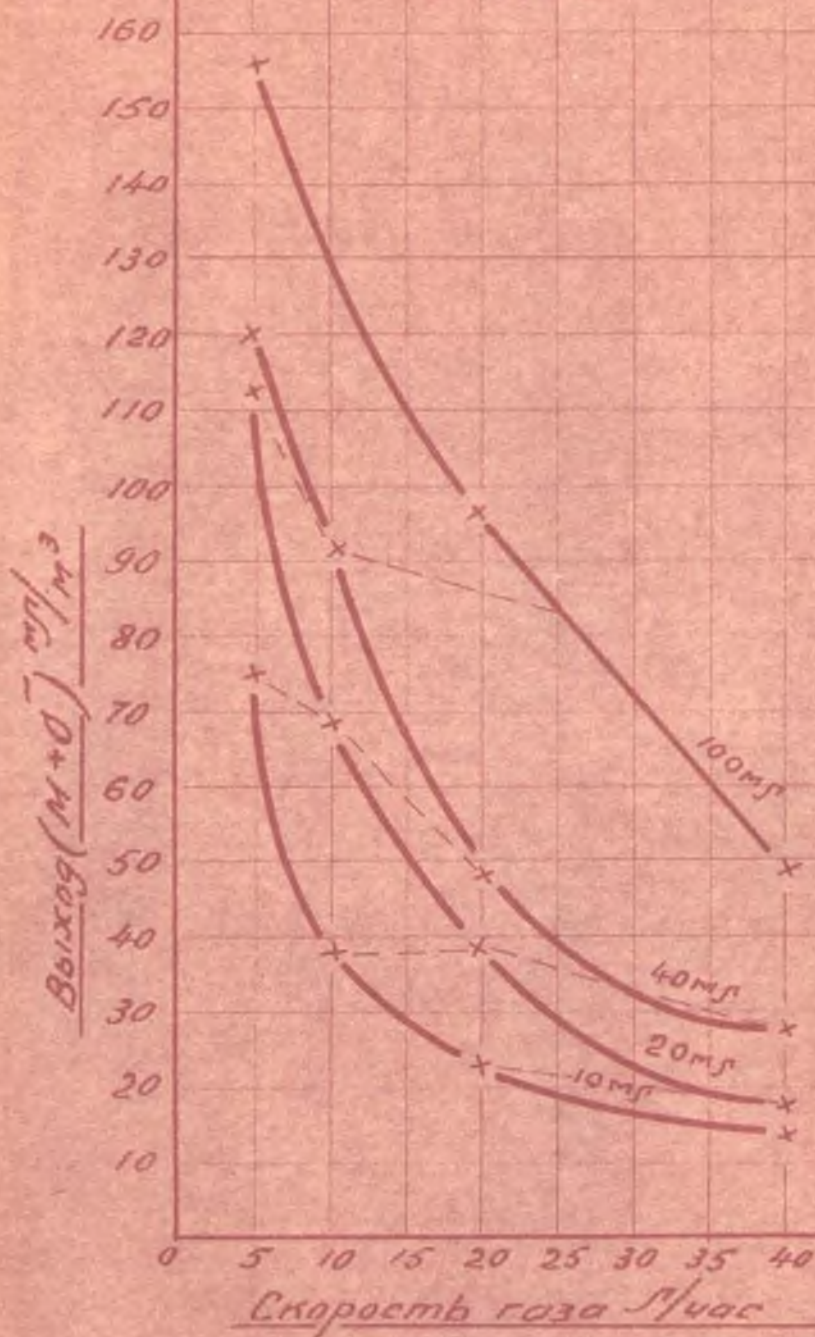
в зависимости от содержания в синтетическом газе CO и  $H_2$





134-2

Влияние скорости пропускания газа на выход.

 $t = 200^{\circ}\text{C}$ 

57

Рис 1325-A.



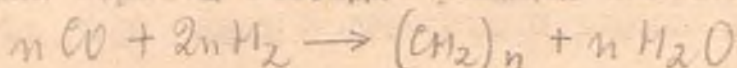
Так как при изменении концентрации водорода от 52% до 33% выход почти не зависит от концентрации CO то можно найти кажущийся порядок реакции из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} v' &= K [H_2']^n \\ v'' &= K [H_2'']^n \\ \lg v' &= \lg K + n \lg [H_2']; \\ \lg v'' &= \lg K + n \lg [H_2'']; \\ n &= \frac{\lg v' - \lg v''}{\lg [H_2'] - \lg [H_2'']}; \end{aligned}$$

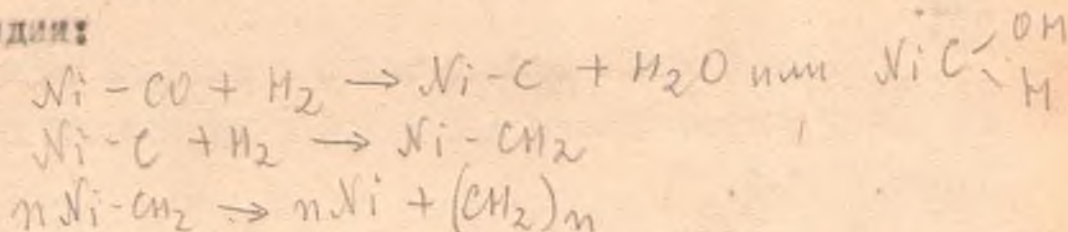
Подставляя скорости реакции в начале и в восьмую секунду контактирования находим кажущийся порядок реакции;

$$n = \frac{\lg 9 - \lg 6}{\lg 52 - \lg 33} = 0,9 \approx 1$$

Таким образом очевидно реакция синтеза



является реакцией первого порядка и следовательно протекает в ряд стадий:



Реакция образования карбида и гидрирование его стехиометрически являются реакциями мономолекулярными и скорость реакции определяется более медленной из них.

### 1325. Влияние линейной скорости пропускания газа на выход жидких углеводородов.

На рис. 1325 представлено влияние скорости пропускания газа на выход жидких углеводородов.

В этих опытах разные объемы катализатора загружались в трубку диаметром 11 мм.

*\*) Скорости реакции взяты из кривых (т-185°) рис 13133.*



Газ давался на трубки с различной скоростью 5, 10, 20 и 40 л. в час.

Пунтирной линией соединены точки одинаковой об'емной скорости (или одинакового времени контактирования). На графика можно видеть, что при увеличении линейной скорости и длины слоя катализатора выход падает при одном и том же времени контактирования.

Этот факт казаться бы можно об'яснить тем, что с изменением линейной скорости меняются условия теплоприхода и теплоотвода и распределение тепла по длине катализаторного слоя.

Так например, если одну трубку со слоем катализатора 20 см. заменить двумя параллельно соединенными трубками того же диаметра со слоем катализатора по 10 см. т.е. в два раза уменьшить линейную скорость и длину слоя катализатора, то вместо одного температурного максимума мы будем иметь два.

Более влияние оказывает также изменение температурного режима на выход мы рассчитали пользуясь изложенной нами кривой П рис. 1321-А.

Результаты расчетов приведены на рис. 1323-В, 1325-А, 1325-В.

Можно видеть, что при одинаковой об'емной скорости (250) и при различных линейных скоростях и различной длине слоя катализатора  $\beta$  превращения окиси углерода  $\beta = 0,52$ .

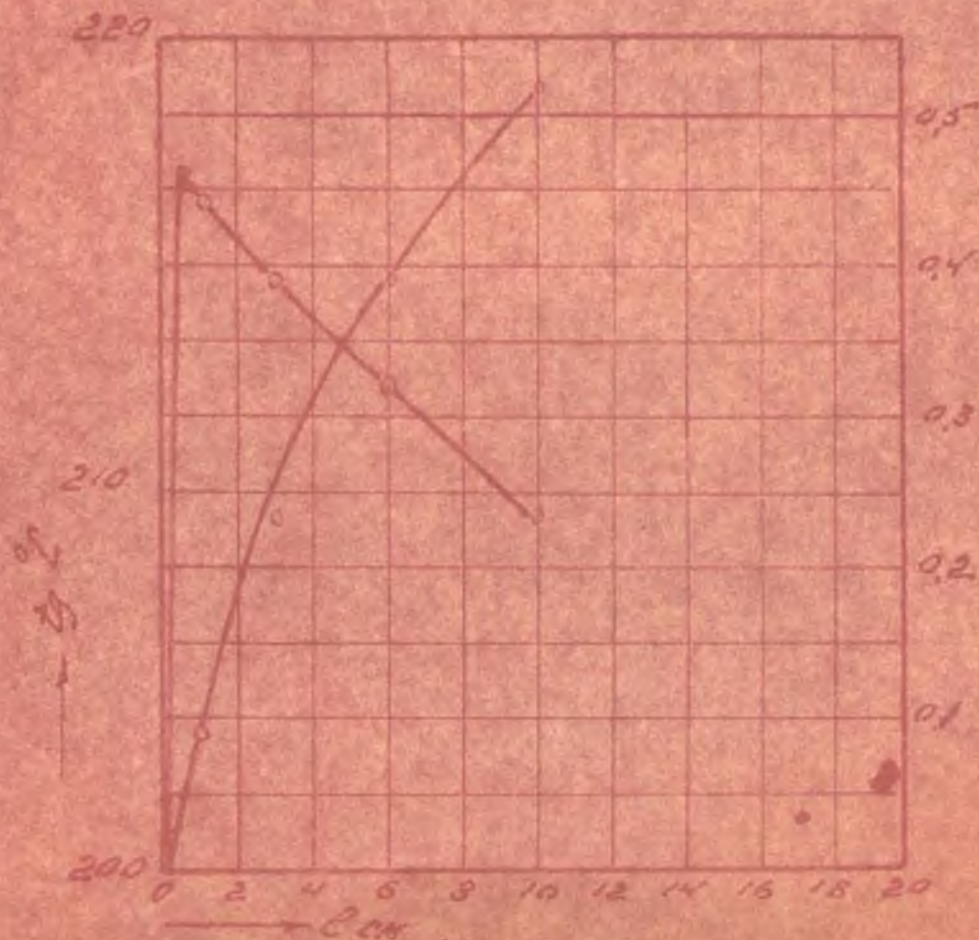
Таким образом влияние линейной скорости на выход не может быть об'яснено тепловыми соображениями.

Процесс синтеза жидких углеводородов повидимому можно разбить на ряд отдельных стадий:



136-1

Рис. 1325-А.

Прочка  $\phi = 11 \text{ мм}$  с водяным охлаждением  $t_1 = 200^\circ \text{C}$ .Скорость газа  $= 2.5 \text{ м/с}$ .

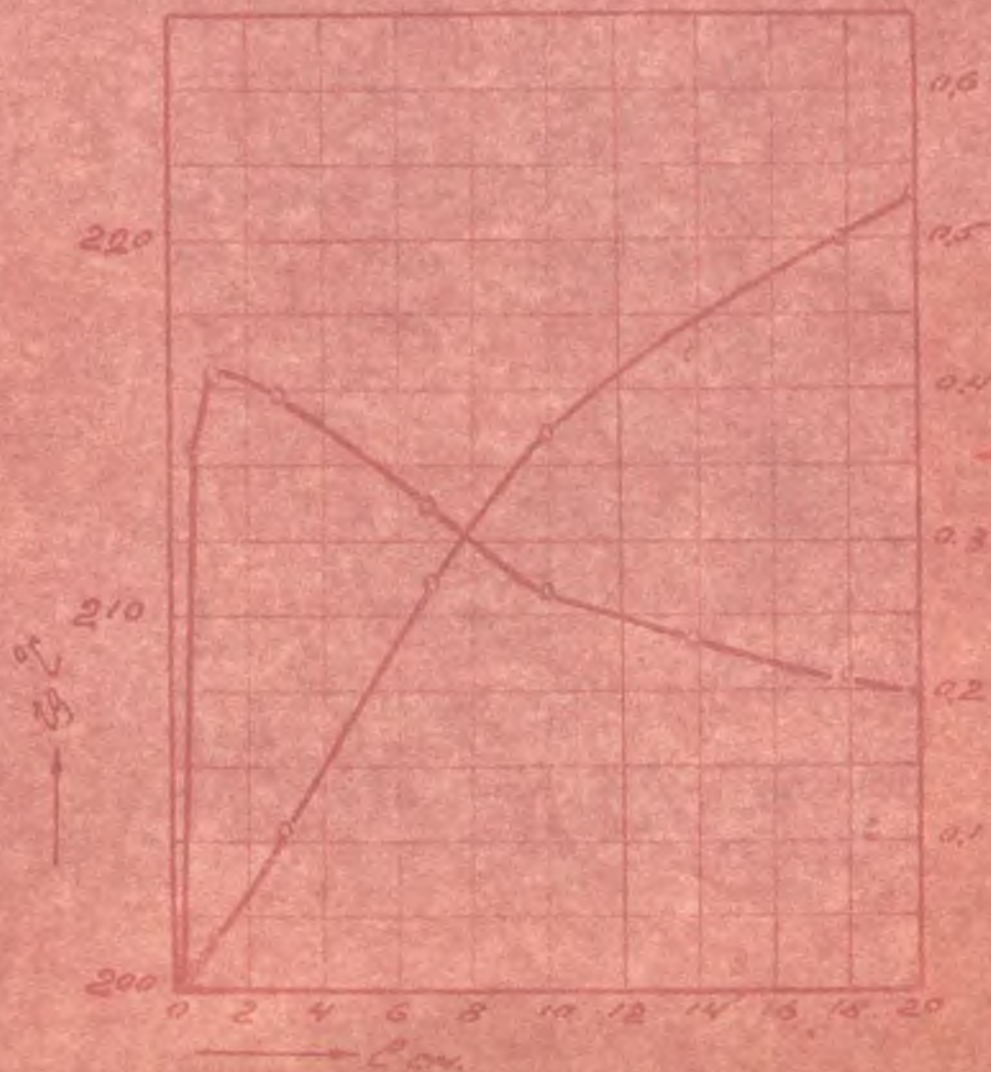


136-2

Рис. 1325-Б

Трубка фаллм. с двойным окружением  $t_1 = 200^\circ$

Скорость газа = 5 %/ос.





- 1) Подвод реагирующих молекул к поверхности катализатора,
- 2) адсорбция компонентов реакции,
- 3) реакция образования карбидов или деформация CO,
- 4) " гидрирования карбидов или окиси углерода,
- 5) " полимеризации групп  $\text{CH}_2$ ,
- 6) дезактивация продуктов реакции,
- 7) десорбция их,
- 8) отвод их от поверхности контакта,

Число, что в виде общего правила временное пребывание молекул на поверхности является необходимым. Это тем более справедливо для реакции синтеза этилена углеводородов, которая обуславливается взаимодействием большого числа групп  $\text{CH}_2$ .

Очевидно поэтому линейная скорость должна оказывать влияние на процесс синтеза поскольку от нее зависит подвод реагирующих молекул к поверхности катализатора и отвод продуктов реакции от нее. Все производственные процессы связанные с адсорбцией и десорбцией учитывают линейную скорость при расчетах и, надо полагать, должна осуществлять оптимальная линейная скорость для каталитических процессов протекающих в газовой фазе на твердых катализаторах. Между тем для последних обычно указывается лишь объемная скорость или, что тоже самое, время контактирования.

#### 1336. Интенсификация процесса синтеза.

Большая неэкономичность синтеза с объемной скоростью 100 требует большого количества катализаторов и большого реакторного цеха.

Интенсификация процесса синтеза лимитируется условиями теплоотвода.

Поназванная неравномерность работы по длине катализаторного слоя дает возможность наметить пути интенсификации про-



цесса синтеза.

Таких путей могут быть два:

- 1) Регулировка температуры по длине катализаторного слоя, дающая возможность работать в одну ступень;
- 2) Работа на коротких слоях катализатора (10-15 см), т.е. на температурных максимумах в 2-3 ступени.

В этих условиях синтез можно вести с объемной скоростью 250-300 при хорошем выходе углеводородов и таким образом сократить потребное количество катализатора и размеры реакторного цеха в три раза.

На рис. 1326-А представлена зависимость выходов масла и бензина от длины работающего слоя катализатора при различных скоростях пропускания газа. Пунктирной линией соединены точки одинаковой объемной скорости.

Графическим дифференцированием (зеркало, поставленное перпендикулярно к плоскости чертежа) получена производительность катализатора в различных зонах реакционной трубы при разных скоростях пропускания газа (см. Рис 1326-Б).

Результаты представлены на рис. 1326-В.

Из рис. 1326А и 1326Б видно, что при уменьшении скорости пропускания газа выход на пропущенный газ растет, но производительность падает.

При малой длине слоя катализатора (до 10 см.) производительность при уменьшении скорости газа почти не падает.

Таким образом при наличии активного катализатора целесообразно работать с коротким слоем катализатора (10-15 см) при малых линейных скоростях  $W = 1,4 \text{ см/сек.}$  (привая рис) считая на газ при нормальных условиях на поперечное сечение реакционной трубы, без учета объема занимаемого катализатора.



138-1

Зависимость выходов масла и бензина от длины ра-  
ботающего слоя катализатора при различных скорос-  
тях пропускания газа.

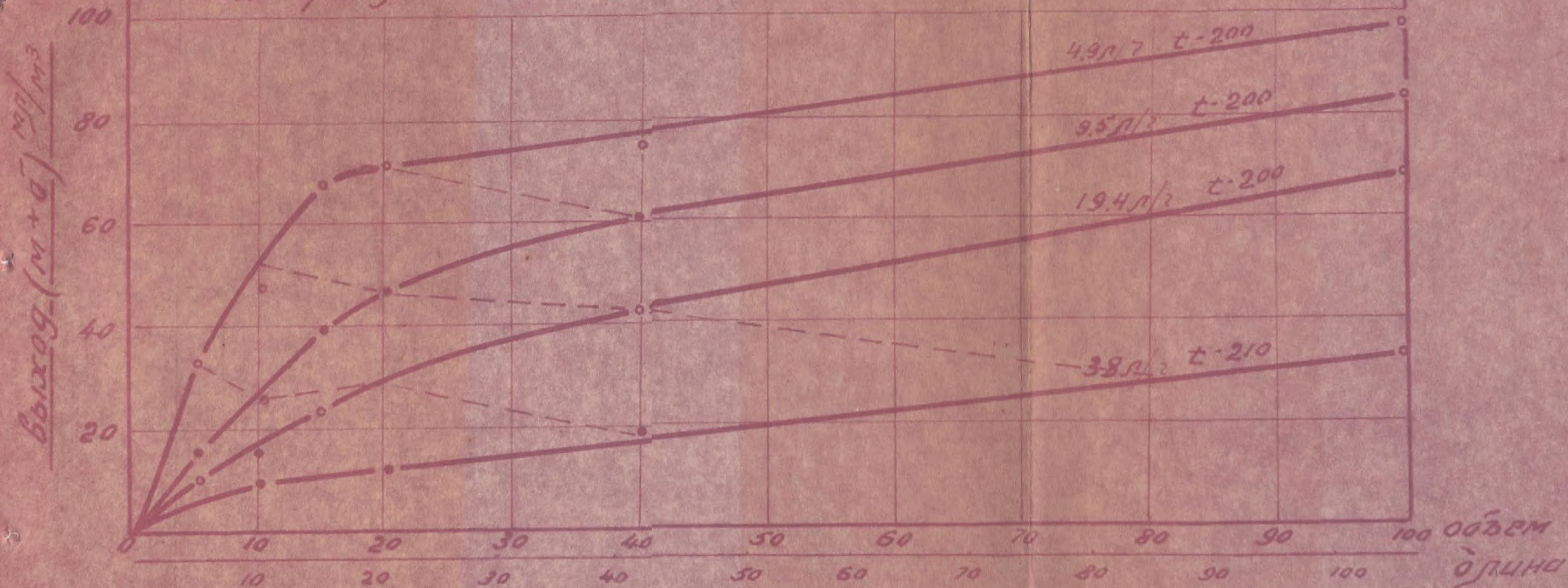


Рис. 1326-А.







Для выяснения эффекта, получаемого от конденсации масла и воды и адсорбции бензина после коротких слоев катализатора, а также уменьшения кинетической скорости и длины слоя катализатора, в реакторе с водяным охлаждением (рис. 131) были проведены следующие опыты.

В шесть трубок диаметром 11 мм загружалось по 10 мл одного и того же восстановленного катализатора, в седьмую трубку загружалось 20 мл.

Опыт I. На первую трубку газ подавался со скоростью 5 л. в час, газоль из нее после охлаждения и конденсации масла и воды в приемнике поступал на вторую трубку.

Опыт II. На третью трубку газ подавался со скоростью 5 л. в час, газоль из нее после конденсации масла и воды и адсорбции паров бензина углем поступал на четвертую трубку.

Опыт III. Пятая и шестая трубка соединялись параллельно. Общее количество газа, поступившее на обе трубки, составляло 5 л. в час.

Опыт IV. На седьмую трубку газ подавался со скоростью 5 л. в час.

Таким образом во всех опытах на 20 мл катализатора газа поступало 5 л. в час, т.е. объемная скорость была 250.

Результаты испытаний приведены в таблице № 1326.

Таблица № 1326

Влияние конденсации продуктов реакции на выход жидких углеводородов.

№ опыта	Масло	бензин	м + б
I	41	88	129
II	42	90	132
III	30	83	113
IV	45	55	100



Можно видеть, что конденсация масла и воды без повышения температуры на второй ступени увеличивает общий выход жидких углеводородов на 29%, а выход бензина на 60%, такое мероприятие, дополненное адсорбцией бензина, повышает общий выход жидких углеводородов на 32%, а бензина на 64%.

Уменьшение линейной скорости и длины слоя катализатора вдвое повышает общий выход на 13%, а выход бензина на 51% при одинаковом времени контактирования.

Можно показать, что низкомолекулярные углеводороды вовлекаются в процесс синтеза. Такое предположение совпадает с наблюдением о вовлечении этилена в процесс синтеза.

Если это имеет место то при работе на коротких слоях катализатора и увеличении объемной скорости газа увеличится выход бензина за счет масла.

Такой вывод как будто подтверждается приведенными цифрами, но определенного ответа пока дать нельзя, т.е. понятия "бензин" и "масло" в данном случае является не совсем определенным и в опыте 1У "масла", должно быть больше просто за счет того, что упругость паров углеводородов в газовой фазе седьмой трубки будет больше чем во всех других случаях.

Увеличение общего выхода углеводородов при применении двух ступеней объясняется не только увеличением концентрации реагирующих веществ но также тем, что продукт реакции адсорбируется на поверхности катализатора, а скорость реакции пропорциональна величине свободной поверхности, т.е. по уравнению Лангмюра обратно пропорциональна давлению продукта реакции.



Поэтому было бы выгодно уменьшить парциальное давление образовавшегося масла внутри слоя катализатора. Хотя извлечь продукты реакции непосредственно после их образования невозможно тем не менее приближением к этому является извлечение продуктов реакции в несколько стадий. Такой метод работы замедляет также отложение твердых парафинов на поверхности контакта и следовательно должен увеличить длительность работы катализатора без регенерации.

Исходя из этих соображений и на основании своих опытных данных Загер, Виздальтон и Уонер ( ) делают вывод, что работа в две стадии имеет ряд больших преимуществ при промышленном применении, а необходимость охлаждать газ после первой ступени процесса, а затем снова нагревать его перед второй ступенью не является серьезным недостатком.

На основании тепловых расчетов, изложенных в §§ 1321-1325 можно прийти к прямопротивоположному выводу. Эти расчеты предполагают реакцию первого порядка и не учитывают тормозящего действия продуктов реакции, а наличие острого максимума и последующее замедление процесса синтеза объясняют одними тепловыми соотношениями. Поэтому принцип 2-х и 3-х кратного контактирования отвергается, как неправильный, т.к. при конденсации продуктов, образовавшихся в первой ступени, во второй ступени скорость реакции несколько увеличится, однако при этом возникнет новый температурный максимум, после чего реакция опять затухнет.

На этом основании представляется целесообразным вести синтез в одну ступень, обеспечив максимально возможный отвод теплоты реакции из реакционного пространства и равномерную температуру по всей длине катализаторного слоя. Бипер, Релен и Фейст (4) считают, что наименьшая длина слоя катализатора 5 метров при объемной скорости 100.



Линейная скорость в таком аппарате составит

$$W = \frac{100 \cdot V}{S \cdot 3600} = \frac{100 \cdot 6}{3600} = \frac{100 \cdot 500}{3600} = 13,9 \text{ см/сек}$$

В опытах, представленных на рис. 1326А синтез производился в трубах сечением  $0,95 \text{ см}^2$  и линейные скорости при этом были следующие:

11,1; 5,6; 2,8 и 1,4 см/сек.

В первом случае скорость была близка к той, с которой работает Фишер в полувыводном реакторе.

При этом как видно из рис. 1326А во всех сечениях трубы синтез шел с малой производительностью почти по всей длине катализаторного слоя.

При длине катализатора 1 м. выход составлял всего  $33 \text{ мл} \cdot (\text{м} + \text{б})/\text{м}^2$ . Для получения выхода около 150 мл. действительно необходима длина не менее 5 метров при чем катализатор будет работать мало эффективно.

Для повышения производительности при больших скоростях мы держали температуру синтеза  $210^\circ$  вместо  $200^\circ$ , однако это не дало желаемого эффекта.

Суммируя все приведенные соображения можно сделать следующее заключение.

Острый максимум и сильное последующее замедление процесса в основном объясняется тепловыми соотношениями. Однако, нам кажется что полное ингибирование замедляющего действия продуктов реакции, а также вовлечения углеводородов в процесс синтеза также неправильно тем более, что температурный коэффициент процесса синтеза  $-1,2$ .

Все явления нельзя количественно объяснить неравномерностью температуры в слоях катализатора, например влияние линейной скорости на выход (см. § 1325).



Поэтому нам представляется также целесообразной работа в две стадии с малой линейной скоростью  $\times 1,4$  см/сек. на коротких слоях катализатора (10-15 см) т.е. на температурных максимумах.

Такой метод работы дает возможность работать с большой производительностью (объемная скорость  $\sim 300$  считая на обе ступени), увеличить выход легких фракций за счет тяжелых, а также удлинить срок работы катализатора без извлечения церевиана.

Для экспериментальной проверки интенсификации процесса синтеза в одну ступень методом применения реакционной трубки с изотермическим слоем катализатора, нами сконструирован специальный аппарат, в котором для сравнения смонтирована обычная реакционная трубка.

При расчете мы пользовались исправленной нами кривой У1 рис. 1321. А зависимости скорости реакции от температуры.

Трубка будет изготовлена нами и работа на ней проведена в 1947 году (см. т. II стр. 49).

## 2. Изучение новых железных контактов.

### 21. Методика работы.

#### 211. Методика приготовления контактов.

Методика приготовления контактов в основном сводилась к следующему:

Для приготовления нитрата железа мы пользовались стружкой, полученной на токарном станке при обработке мягкого котельного железа. Стружка тщательно отмывалась от масла и растворялась в азотной кислоте уд. веса 1,4, разбавленной водой в отношении 1:3. Применение более концентрированных растворов приводило к образованию нерастворимых окислов железа, количество которых при разбавлении кислоты 1:1 доходило до 30%.



Затем приготавлился раствор нитрата второго компонента магния, марганца, тория, никеля или кобальта.

Растворы нитратов смешивались в определенной пропорции, после чего водный раствор нитратов смешивался с тонко измельченным носителем (Имза) и осаждался на холоду концентрированным раствором поташа или едкого натра.

После осаждения раствор нагревался до  $90^{\circ}$  и затем отнимался до отрицательной реакции с дифениламином.

Отмывка производилась на воронках Бюхнера.

Хорошо отсосанный осадок формовался при помощи формовочного пресса в виде колбасок. Колбаски сушились на воздухе, резались на кусочки и окончательно высушивались в сушильном шкафу при температуре  $110-120^{\circ}\text{C}$ .

Полученные катализаторы испытывались на лабораторных установках синтеза.

Некоторые детали приготовления контактов, напр. аэрация, нагревание и др., в зависимости от полученных при испытании результатов, нами менялись, о чем в каждом отдельном случае делается оговорка.

#### 212. Методика испытания катализаторов.

Аппаратура для испытания катализаторов подробно описана в разделе "Исучение  $\text{Ni-Mn-AC}$  катализатора".

Испытание железных контактов отличалось от испытания никелевых тем, что восстановление контактов водородом не производилось.

Катализатор загружался в трубку, которая помещалась в печь, нагретую до  $250^{\circ}\text{C}$ , после чего выпускался водяной газ, очищенный от серы. Через некоторое время (индукционный период) 5-30 часов катализатор начинал синтезировать углеводороды.



При понижении температуры индукционный период увеличивался.

Улавливание и учет масла, бензина и газообразных углеводородов производилось также, как в случае испытания никелевых контактов.

## 22. Состав железных контактов и выход углеводородов.

Железными катализаторами СБ много занимались исследователи всех стран, так как эти катализаторы имеют целый ряд преимуществ перед кобальтовыми и никелевыми (см. § 29).

Целью нашей работы не являлась проверка результатов, полученных другими авторами.

Обсуждая действие смешанных контактов синтеза бензина еще в 1945 году мы получили ответ на весьма существенный вопрос о роли отдельных компонентов, т.е. какие из них обуславливают активность. На большом числе опытных данных, в противоположность существующему взгляду мы показали, что марганец (а также магний и торий) не являются промоторами в обычном представлении, а активными компонентами, необходимыми для соединения разрозненных метиленовых групп (см. Отчет ЛИХТ за 1945 год стр. 219-223).

Исходя из этих соображений мы попытались разработать ряд новых железных контактов.

Такие контакты с одной стороны могли бы иметь практическое значение в промышленности и с другой стороны подтвердили бы наши теоретические соображения.

С тех пор как Фишер (60) нашел, что добавка меди к железному катализатору увеличивает выход жидких продуктов, почти все авторы работали с железо-медными контактами.

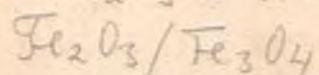


Пунока, Мурата и Макино (59), подробно изучавшие железные контакты, делают вывод, что добавка меди к железному контакту безусловно необходима.

Однако рентгенографическим и термомагнитным анализом установлено, что железные катализаторы, приготовленные способом Фишера и Одибера, представляют собой смешанные кристаллы кубической модификации  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  (8), которые вероятно и являются активными компонентами, роль же меди видимо сводится к следующему.

При пропускании  $CO$  и  $H_2$  (1:1) при температуре  $250^\circ$  над окисью железа происходит лишь незначительное восстановление его (61). Окись меди может облегчить восстановление окиси железа до  $Fe_3O_4$  (62). Медь не обладает значительной адсорбционной способностью по отношению к окиси углерода и поэтому с нашей точки зрения являться активным компонентом катализатора не может.

Улучшение работы катализатора при добавке меди объясняется следовательно только тем, что она дает возможность получить нужную пропорцию  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  облегчая восстановление  $Fe_2O_3$  водяным газом, и развитую активную поверхность



Синтез на железных катализаторах идет с выделением углекислого газа, а не воды, как это имеет место на кобальтовых и никелевых контактах. Этим очевидно объясняется активирующее действие щелочей на железные катализаторы. Добавка  $H_2CO_3$  должна облегчать реакцию идущую с выделением  $CO_2$  также, как добавка  $Al_2O_3$  и  $ThO_2$  облегчает реакцию, идущую с выделением воды.

При предварительном восстановлении железно-медного катализатора водородом, активность его резко падает, вероятно



вследствии того, что большая часть  $Fe_2O_3$  восстанавливается и соотношение  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  необходимое для получения активного контакта, нарушается.

Искусство приготовления железного контакта заключается в получении наиболее активного соотношения  $Fe_2O_3:Fe_3O_4$ . Как недовосстановление так и перевосстановление понижает активность железного контакта. Этим последний резко отличается от никелевых катализаторов, которые должны быть восстановлены полностью.

Так как активные компоненты контакта  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  возникают только при восстановлении, то совершенно понятно, что можно получить активные железные катализаторы прокаливанием нитратов, между тем как получить активные кобальтовые и никелевые контакты таким путем нельзя, ибо в этом случае необходимо хорошее распределение активных компонентов и их ориентация, которая происходит лучше всего в стадии осаждения катализаторов.

Изложенные обстоятельства легко объясняют неолговечность железо-медных контактов. Если путем дозирования окиси меди можно облегчить восстановление  $Fe_2O_3$  и получить наиболее активное соотношение  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  то дальше необходимо прекратить восстановление, которое продолжает происходить медленно в процессе синтеза и обуславливает потерю активности. Здесь медь уже оказывается вредной и приводит к дезактивации.

Для устранения этого недостатка мы решили отказаться от добавки меди заменив  $Fe_3O_4$  другим окислом, могущим являться активным компонентом в синтезе углеводородов.

Согласно нашей концепции такими активными компонентами являются  $MgO, ThO_2, MnO, CoO$ .



Оксид меди также обладает специфической адсорбцией по отношению к окиси углерода, однако она восстанавливается в условиях синтеза, а металлическая медь принимать участие в синтезе не может.

### 2.21. Результаты первых опытов.

Учитывая все изложенное мы изготовили железные контакты с добавками указанных выше окислов.

Данные по испытанию приведены в таблице № 22.

Таблица № 22

Активность железных контактов различного состава.

№	№ ката- лизатора	До- бав- ка.	Состав исходного газа					Выход		Примечание
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	на тех. газа	на без- инер. газ	
1	Ж-20	10% Th	10,7	0,3	25,7	55,2	8,1	68	106	Все катализаторы обжигались поташем (120% от теории), при интен-сивной аэрации в аэраторе. Номиналь-ная-125% от Fe
2	Ж-17	20% Co	8,9	0,3	32,2	46,8	11,8	54	89	
3	Ж-23	10% Mg	10,7	0,3	25,7	55,2	8,1	62	97	
4	Ж-13	20% Ni	8,9	0,3	32,2	46,8	11,8	25	41	
5	Ж-15	20% Mn	8,9	0,3	32,2	46,8	11,8	24	40	
6	Ж-62	нет	10,2	0,3	23,5	59,5	6,0	13	20	
7	Ж-22	20% Cu						8		

Из этой таблицы видно, что катализатор Ж-62 изготовленный без добавок, после восстановления части  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  (см. т. № 22), давал всего 20 мл (м+б) на м<sup>3</sup> безинертной смеси.

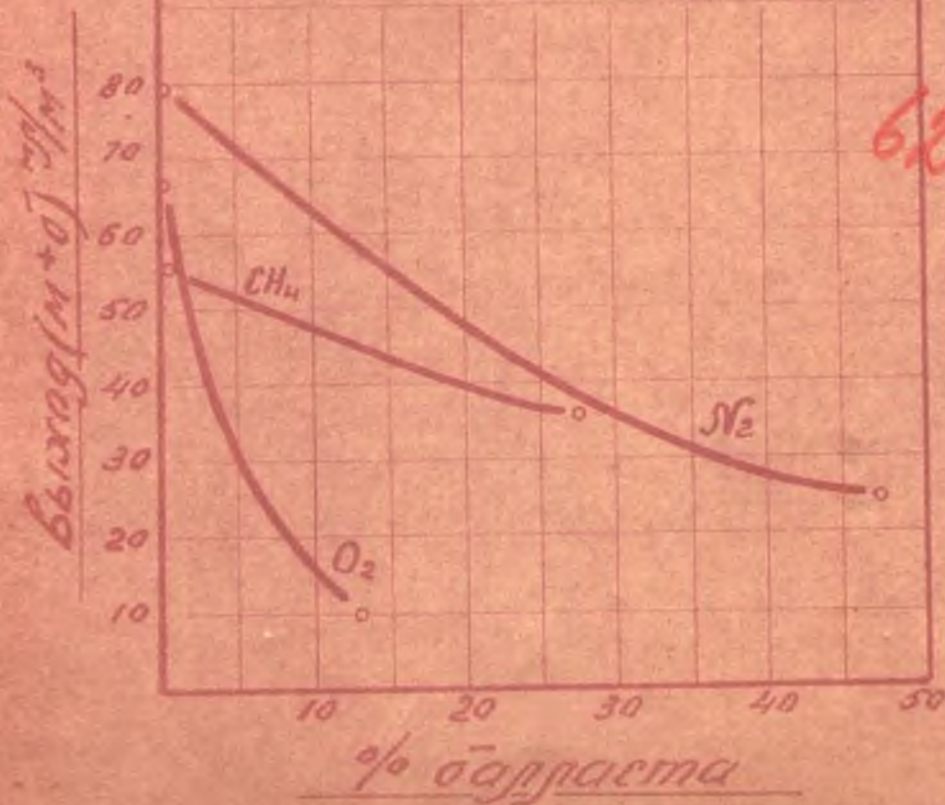
Катализаторы с добавками  $ThO_2$ ,  $MgO$ ,  $CuO$  давали от 89 до 106 мл/м<sup>3</sup> жидких углеводородов.

Этот выход вдвое меньше выходов жидких углеводородов, полученных на никелевых и кобальтовых контактах.



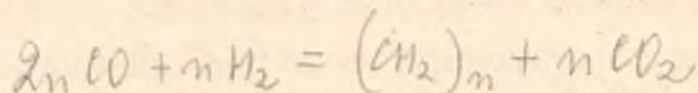
148-1

Влияние азота, метана  
и кислорода на выход  
на железных контак-  
тах. Рис 22.

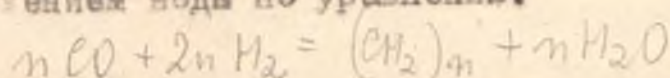




Причина получения более низких выходов, считая на пропущенный газ, может не в том, что еще не найден железный катализатор надлежащего состава, а в том, что на железных контактах реакция идет с выделением  $\text{CO}_2$  вероятно на уравнение:



Тогда как на никелевых и кобальтовых катализаторах синтез идет с выделением воды по уравнению:



Очевидно, что при одинаковом содержании  $\text{CO}$  в газе выход углеводородов на железных контактах должен быть вдвое меньше чем на никелевых и кобальтовых.

Для увеличения выхода углеводородов, считая на пропущенный газ, надо увеличить содержание  $\text{CO}$  в газе. Как известно оптимальные выходы на железных контактах получаются при соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$  и даже  $2:1$ .

Так как железные контакты испытывались нами при одновременном испытании никелевых контактов, то в нашем распоряжении обычно был газ с соотношением  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ , т.е. с меньшим содержанием окиси углерода и поэтому все указанные выходы могут быть значительно увеличены применением обычного водяного газа.

Пересчет на теоретический газ ( $50\% \text{CO}$ ,  $50\% \text{H}_2$ ) нами не производился из-за отсутствия опытных данных для железных катализаторов.

Мурата и Ямада (63) исследовали влияние азота, метана, кислорода и аммиака, содержащихся в виде примесей в исходной газовой смеси.

Результаты этого исследования приведены на рис. 22. Пользуясь приведенным графиком выхода пересчитывались на



белозерный газ, принимая условно весь балласт ( $CO_2, N_2, CH_4$  и  $O_2$ ) за азот.

## 222 Железные контакты, осажденные едким натром.

Необходимость осаждения никелевых контактов карбонатами, а не едкими щелочами мы объясняли тем, что ряд углекислых солей двухвалентных металлов является классическим примером изоморфизма и следовательно карбонаты, осаждающие изоморфные соединения, дадут наилучшее распределение одного компонента в другом и максимальную активную поверхность после восстановления  $Ni/MnO$  и т.п.

В случае железных контактов применение карбонатов с этой точки зрения не должно давать никакого преимущества.

Для проверки нами были изготовлены контакты различного состава, осажденные на диатомите Инза насыщенным раствором едкого натра в количестве 120% от теории. Осаждение производилось при интенсивной аэрации в аэраторе типа флотационной машины Таренвольда.

Результаты испытаний приведены в таблице № 222.

Таблица № 222

Активность железных контактов, осажденных едким натром.

№ п/п	№ катали- затора	Добавки	Состав исходного газа					Выход	
			$CO_2$	$O_2$	$CO$	$H_2$	$N_2$ $CH_4$	Техн. без г. инер.	% от теор.
1	Ж-9	20% $Co$	4,8	0,2	34,5	52	8,5	58	80
2	Ж-37	2,5% $Mg$	10,0	0,2	26,4	55,4	8,0	45	67
3	Ж-32	10% $Mg$	9,5	0,3	26,0	57,2	7,0	64	
4	Ж-21	20% $Mn$	9,0	0,4	21,0	56,8	6,8	31	



Можно видеть, что осаждение едким натром также дает активные контакты, чем подтверждаются высказанные нами в 1945 г. теоретические соображения о каталитическом синтезе. Активность испытанных контактов недостаточна для промышленного применения, но на лучшие результаты нельзя было бы претендовать, т.е. это лишь первые опыты, но уже они показывают, что мы стоим на правильном пути и задача заключается в подборе условий приготовления контакта и применении газа нужного состава.

Практическое значение могут иметь катализаторы с добавкой магния как наиболее дешевые и одновременно наиболее активные.

Осадители могут быть как карбонаты так и едкие щелочи. Катализаторы с добавкой тория и кобальта представляют теоретический интерес, и работа с ними велась нами именно в этом разрезе.

### 223. Оптимальное количество магния.

Для установления оптимального количества магния были изготовлены контакты с различным содержанием титанового, причем катализаторы осаждались поташем и едким натром. Результаты испытаний приведены в таблице № 223.

Таблица № 223

Активность железных контактов с различным содержанием магния.

№	№	Добавка	Состав исходного					Оса-	Выход жид-	Выход
п/п	ката-		ГАЗА					ди-	ких угле-	в %
	лиза-							тель	водородов	от
	тора								на м <sup>3</sup>	теории
									техн. Без-	
									газа инер.	
									газа	
1	И-45	2,5	9,4	0,8	25,8	56,0	8,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	6



№ п/п	№ ката- лиз.	Добав- ка	Состав исходного газа					Оса- ди- тель	Выход	
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>		углеводор. на м <sup>3</sup>	В % от теор. при газа
		Mg							техн. без- рава инерт. газа	
2	И-42	5	11,2	0,4	25,4	55,0	8,0	-"	38	60
3	И-43	7,5	9,4	0,8	25,8	56,0	8,0	-"	41	62
4	И-40	10	10,6	0,6	24,6	58,2	6,0	-"	47	70
5	И-44	12,5	9,4	0,8	25,8	56,0	8,0	-"	63	96 54,8
6	И-41	15	11	0,6	28,0	53,4	7,0	-"	31	48
7	И-46	20	10,8	0,8	25,4	56,6	6,4	-"	42	63
8	И-38	2,5	11,8	0,5	24,8	53,4	9,5		32	
9	И-37	2,5 Mg + 3K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,0	0,2	26,4	55,4	8,0	-"	45	68
10	И-38	5 Mg + 3K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,8	0,6	31,6	52,0	6,0	-"	40	58

Очевидно наиболее активным контактом при осаждении по-  
ташем является контакт, содержащий 10-12,5% Mg

В случае осаждения одним натром вероятно необходимо  
меньшее количество магния. Возможно это объясняется тем,  
что активным компонентом является MgO но не MgCO<sub>3</sub>. Так как  
при осаждении поташем выпадает основная углеродная соль  
магния, то в этом случае магния требуется больше. Таким вы-  
вод является лишь предварительным, т.е. приведено лишь не-  
большое количество опытов по осаждению контактов одним  
натром.

#### 224. Оптимальное количество кобальта.

Железные катализаторы с добавкой кобальта могли бы  
иметь практическое значение в случае небольшого количества



кобальта. Поэтому нами были приготовлены и испытаны контакты с различным содержанием кобальта - 5, 10, 15 и 20%.

Теоретически можно было предполагать, что оптимальное количество кобальта будет  $> 20\%$ , т.к. молекулярный вес кобальта приблизительно в 2,5 раза больше молекулярного веса марганца, а оптимальное содержание последнего составляет 10-13%. Результаты испытаний сведены в таблицу № 224.

Таблица № 224

Активность железных контактов с различным содержанием кобальта.

№	№ ката- лизатора.	Добавка	Состав исходного газа						Оса- ди- тель	Выход на мв техн. газа	Вых. на мв без- инер.от газа	Вы- ход в % от теор
		Co	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>					
1	Ж-30	5	10,1	0,8	27,1	57,4	4,6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	27	38		
2	Ж-10	10	10,1	0,8	27,1	57,4	4,6	"	17	24		
3	Ж-36	15	11,0	0,6	28,0	53,4	7,0	"	39	60		
4	Ж-31	20	11,2	0,4	25,4	55,0	8,0	"	46	80		
5	Ж-9	20	4,8	0,2	34,5	52,0	8,5	"	58	79		
6	Ж-35	20	11,2	0,4	25,4	55,1	8,0	"	50	79		
7	Ж-17	20	4,8	0,2	34,2	52,0	8,5		51	70		

Можно видеть, что активные контакты получаются при большом содержании кобальта. Применение катализаторов с содержанием кобальта  $> 20\%$  нецелесообразно т.к. такие "железные" контакты будут дороже нормального никелевого контакта.

## 225. Оптимальное количество марганца.

Для установления оптимального количества марганца в железных контактах готовились и испытывались катализаторы с различным содержанием марганца от 5 до 30%.



Катализаторы осаждались поташем или едким натром.

Таблица № 225

Активность железомарганцевых контактов.

№ п/п	№ са- тали- зато- ра	Добавки	Исходный состав газа					Оса- ди- тель	Вых. Вых. Вых.			Ще- лоч. до- бав- ка
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>		на тех. газа	на без- инер. газ	в % от те- ор.	
1	Ж-47	5%	8,4	0,3	27,7	55,8	7,8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19	29		Нет
2	Ж-49	7,5%						"				"
3	Ж-48	10%	9,5	0,3	26,0	57,2	7,0	"	19	30		"
4	Ж-50	12,5%	11,0	0,2	27,0	55,8	6,0	"	8	13		"
5	Ж-31	15%	11,0	0,2	27,0	55,8	6,0	"	10	17		"
6	Ж-53	17,5%	11,0	0,2	27,0	55,8	6,0	"	8	13		"
7	Ж-52	20%	9,7	0,3	28,3	55,8	6,2	"	31	47		"
8	Ж-54	25%	11,0	0,2	27,0	55,8	6,0	"	15	24		"
9	Ж-55	30%	11,5	0,5	27,0	56,4	4,6	"	14	22		"
10	Ж-29	5%	11,5	0,5	27,0	56,4	4,6	NaOH		37		"
11	Ж-8	10%	10,7	0,3	25,7	55,2	8,1	NaOH		27		"
12	Ж-21	20%	9,0	0,4	27,0	56,8	6,8	"	31			"
13	Ж-26	15%	11,8	0,5	24,8	53,4	9,5	"	27			"
14	Ж-33	10%	11,2	0,4	25,4	55,1	8,0	"	31	51		2%
15	Ж-34	5%	11,2	0,4	25,4	55,1	8,0	"	30	49		2%
16	Ж-39	15%	9,5	0,3	26,0	57,2	7,0	"	63			"

Результаты испытаний, приведенные в таблице № 225, показывают, что активных железомарганцевых контактов при осаждении поташем, так и едким натром получить не удалось. Как правило активность контактов, осажженных поташем была несколько ниже чем активность контактов осажженных едким натром.

Для повышения активности в контакты, осажженные едким натром вводилось 2% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при формовке, как описано в § 226.



Активность катализатора К-39 была сравнительно удовлетворительной, однако после 100 часов работы выход упал на 50%.

Так как железо-магнелиевые контакты получаются более активными чем железо-марганцевые и применение марганца не дает никаких преимуществ по сравнению с магнием тем более, что приготовление железо-марганцевых контактов является значительно более сложным чем железо-магнелиевых ибо природная марганцевая руда в азотной кислоте не растворяется и требует предварительного восстановления, то работа с железо-марганцевыми контактами была прекращена и в дальнейшем все внимание было обращено на изучение железо-магнелиевых катализаторов, которые могут иметь практическое применение.

#### 226. "Смешанные" контакты.

Как известно сплавные контакты получаются более активными при частичной замене никеля кобальтом.

По аналогии мы попытались приготовить катализаторы, в которых часть одного активного компонента заменялась другим.

Таблица № 226.

Активность "смешанных" контактов.

№ п/п	№ к-ра	Добав- ка	Состав исходного газа					Выход на из- техн. газа	Выход на из- безин. газа	Выход в % от теории
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>			
1	К-56	7,5	9,6	0,8	28,7	57,3	3,6	44	65	
2	К-57	10	9,6	0,8	28,7	57,3	3,6	21	31	
3	К-58	7,5	9,6	0,8	28,7	57,3	3,6	28	33	
4	К-59	10	9,6	0,8	28,7	57,3	3,6	29	42	

Из таблицы № 226 можно видеть, что "смешанные" контакты не дают никаких преимуществ перед обычными. Имея ввиду, что вообще стремление должно быть направлено к упрощению состава контактов, дальнейшие испытания смешанных контактов не производились.



### 23. Влияние аэрации и перемешивания на активность железо-магниевых контактов.

Как нами было установлено положительная роль аэрации при приготовлении никелевых контактов в основном заключается в окислении марганца и отдувке аммиака.

Так как осаждение железо-магниевых контактов производилось нами в том же аэраторе при интенсивной аэрации то представлял интерес вопрос о влиянии аэрации на активность этих катализаторов.

Для сохранения интенсивного перемешивания и устранения аэрации отверстия статора (см. отчет ЛИИТ 1945 стр. ) закрывались пробками и кольцевое пространство между статором и ротором закрывалось сверху асбестовым шнуром.

Результаты испытания при приготовлении таким образом контактов, представлены в таблице № 23.

Таблица № 23

Влияние аэрации на активность контактов 100 Fe 12,5 Mg											
№	В	Время	Осаждение	Состав исходного газа					Вых. на тех. газа	Вых. на безин. газ	Аэрация
катал.				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>			
1 №91	10 мин.	без аэр.		13,4	0,5	24,0	53,0	8,3	18	33	Нет
2 №95	7 мин.	без аэрац.		9,5	0,5	29,0	53,0	8,0	24	38	Нет
3 №44	20 мин.	с аэрац.		9,4	0,8	25,8	56,0	8,0	63	96	На холоду, 15° при 90-5°
4 №74	10 мин.	с аэрац.		9,8	0,6	31,6	52,0	6,0	71	108	На холоду, 25° при 90-5°
5 №23	15 мин.	с аэрац.		10,7	0,3	25,7	55,2	8,1	62	97	Нет

Из таблицы видно, что катализаторы, осажденные без аэрации и последующего перемешивания, оказались весьма мало активными.



Вследствие недостаточного количества проведенных нами опытов вопрос о влиянии аэрации и перемешивания на активность железо-магнелевых контактов перенесен на 1947 год.

Предстоит также выяснить вопрос в чем заключается предполагаемая положительная роль аэрации при осаждении.

Исследованию подлежит целый ряд факторов, которые могут оказывать влияние на активность контактов: чрезвычайно интенсивное перемешивание при аэрации, удаление аммиака, образовавшегося при растворении железа в азотной кислоте, удаление  $\text{CO}_2$  способствующее гидролизу карбоната магния и некоторые другие.

#### 231. Добавка поташа.

Как известно железо-медные контакты активируются добавкой щелочных солей слабых кислот:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и т.д.

Для активирования нашего железо-магнелевого контакта мы испытали добавку поташа. Последний вводился в виде концентрированного раствора в количестве 3% от железа при формовке. Для равномерного распределения поташа во всей массе катализатора, последний переформовывался пять раз. При таком методе работы распределение поташа оказалось равномерным. Проверка производилась титрованием поташа кислотой в отдельных кусочках катализатора.

Результаты испытаний контактов с добавкой поташа приведены в таблице № 231.



Таблица № 231

Влияние добавок поташа на активность каталитических контактов.

№ пп	Ката- лизатор	Актив- ная добав- ка.	Щелочная добавка	Состав исходного газа					Выход на м <sup>3</sup> технич. газа			Выход на м <sup>3</sup> бесинерт. газа		
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Мас-	Бен-	М+Б	Мас-	Бен-	М+Б
1	Ж-51	10 Mg	3 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,6	0,2	25,4	56,6	6,2	34	30	64	50	44	94
2	Ж-74	12,5 Mg	3 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,8	0,6	31,6	52,0	6,0	36	35	71	53	51	104
3	Ж-44	12,5 Mg	Нет	9,4	0,8	25,8	56,0	8,0	15	48	63	28	73	96
4	Ж-23	10 Mg	Нет	10,7	0,3	25,7	55,2	8,1	30	32	62	45	49	94
5	Ж-65	12,5 Mg	3 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,2	0,8	27,1	57,4	4,6	42	22	64	62	32	94

Из приведенных данных видно, что добавка поташа не увеличивает общего выхода жидких углеводородов, но вероятно увеличивает выход тяжелых углеводородов (масла, церезина и парафина).



24. Возможность приведения водопроводной воды при отмывке железных катализаторов.

Невозможность отмывки никелевых контактов водопроводной водой мы объясняли тем, что  $\text{CaCO}_3$  дает изоморфные кристаллы с  $\text{NiCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  и в дальнейшем оставаясь без изменения во время восстановления при температуре  $450^\circ\text{C}$  не дает возможности правильной ориентации образующихся решеток никеля и  $\text{MnO}$  относительно друг друга.

Можно было полагать, что водопроводная вода не будет дезактивировать железные катализаторы так как  $\text{CaCO}_3$  не дает изоморфных кристаллов с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для проверки такого предположения были приготовлены и испытаны катализаторы, промытые дистиллированной и водопроводной водой.

Результаты испытаний представлены в таблице № 24, из которой можно видеть, что наше предположение оказалось правильным.

Таблица № 24

Активность железных контактов, промытых водопроводной и дистиллированной водой.

№ п/п	№ катали- затора	Добавка $\text{Mg}$	Промытый водой	Выход на м <sup>3</sup> безынер. газа		
				Масло	Бензин	м+б
1	Ж-71	10%	дистиллированной	50	44	94
2	Ж-65	12,5%	"	62	32	94
3	Ж-74	12,5%	водопроводной	53	51	104
4	Ж-75	12,5%	"	42	62	104

Возможность промывки железных катализаторов водопроводной водой является еще одним важным их преимуществом перед никелевыми контактами, т.к. для промывки никелевого



контакта, осажденного поташом, требуется большое количество дистиллированной воды ( см. )

## 25. Разработка железных контактов.

Железные контакты не требуют восстановления водородом при высоких температурах. Контакты загружаются в реактор, после чего при температуре синтеза впускается газ. Однако катализаторы начинают работать не сразу, а после определенного времени разработки.

Изучая кинетику восстановления окиси углерода и образования карбидов Эйдуэ ( 65 ) показал, что промежуточной средней синтеза, на железных контактах является карбидообразование.

Как показали анализы Гавалей сразу же после впуска газа в трубку с железным контактом начинается интенсивное потребление CO, вероятно на восстановление и карбидообразование.

С повышением температуры период разработки сильно сокращается.

Таблица № 25

### Разработка железных контактов.

№ п/п	№ к-ра	Добавка	Часы работы	Темпе- ратура	Выход на безин. газ	Выход в теор.	Исх. газ.		Выход на ис- техн. газа
							% CO	% H <sub>2</sub>	
1	И-20	10% Th	30-60	235 <sup>0</sup>	69	34,7	26,5	54,2	41,1
			60-84	240	86	44,0	26,1	54,2	61,3
			84-108	245	113	59,4	25,7	55,2	68,2
2	И-69	10% Mg	10-43	240					
			43-73	240	20				
3	И-35	20% Cs осад. хлорид	3-48	235	5				
			48-71	240	31				
			71-144	245	83				
4	И-62	Без доб.	55-88	245	10				
			88-107	245	10				
			107-131	250	14				
			131-155	255	21				
5	И-74	12,5% Mg + 3% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5-30	250	69				
			30-54	250	109	53			



Можно видеть, что в опыте 4 катализатор №62, приготовленный без добавок, только после 130 часов работы достиг максимальной активности, при которой он давал всего 21 мл. жидких углеводородов на м<sup>3</sup> теоретической смеси.

Вероятно за это время некоторая часть  $Fe_2O_3$  восстановилась до  $Fe_3O_4$  и была получена небольшая активная поверхность  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ .

В опыте 5 катализатор № 74, приготовленный с добавкой 12,5%  $Mg$ , уже через пять часов давал значительное количество жидких углеводородов, а через 30 часов достиг максимальной активности 109 мл/м<sup>3</sup>. Здесь  $Fe_3O_4$  был заменен  $MgO$  и поверхность  $Fe_2O_3/MgO$  начала работать почти сразу. "Разработка" необходима вероятно для образования карбидов на поверхности кристаллов.

То же самое можно сказать относительно катализаторов №20 с добавкой  $ThO_2$  и №35 с добавкой  $CoO$ .

То обстоятельство что все исследователи работали с добавкой меди видимо объясняется тем, что медь облегчает восстановление  $Fe_2O_3$  и такой катализатор обычно имеет не большое время разработки.

Так как обычно, особенно японскими исследователями, испытание производилось кратковременно, то первые же опыты показали "положительное" влияние меди и после этого от добавки ее почти никто не отказывался, несмотря на то, что этот путь получения активных железных катализаторов неверен, почему он и не дал положительных результатов.

Опыты с железными катализаторами еще раз вясненным образом показывают, что  $NiO$  не является активным окислом и поэтому никелевые контакты должны быть восстановлены полностью.  $CoO$  является активным окислом и поэтому возможно, что при перевосстановлении активность кобальтового контакта немного падает.



Этим же объясняется тот факт, что не удается получить активных  $\text{Ni}$  контактов восстановлением при низкой температуре тогда как это легко достигается в случае  $\text{Co}$ -катализаторов.

### 26. Прочность железных контактов.

Прочность железных контактов определялась на аппарате, описанном в разделе 124 (рис. 124).

Результаты испытаний в кг. груза при раздавливании приведены в таблице № 26.

Таблица № 26

Прочность железных контактов в кг.

№ п/п	№ к-ра	Прочн. оред- ная	Добавка	Носи- тель	№ п/п	№ к-тал.	Прочн. оред.	Добавка	Носи- тель
1	Ж-5	1,14	20% $\text{Ni}$	Диатомит Инва	10	Ж-50	0,2	12,5% $\text{Ni}$	Диатомит Инва
2	Ж-8	1,27	10% $\text{Ni}$	"	11	Ж-51	0,21	15% $\text{Ni}$	"
3	Ж-17	1,22	20% $\text{Co}$	"	12	Ж-61	0,64	10% $\text{Ni}$	"
4	Ж-40	0,30	10% $\text{Ni}$	"	13	Ж-69	0,4	10% $\text{Ni}$	"
5	Ж-41	0,7	15% $\text{Ni}$	"	14	Ж-70	0,37	10% $\text{Ni}$	"
6	Ж-46	1,02	20% $\text{Ni}$	"	15	Ж-81	3,2	12,5% $\text{Ni}$	Каолин прокал.
7	Ж-47	0,15	5% $\text{Ni}$	"	16	Ж-85	3,4	12,5% $\text{Ni}$	Каолин непрокал.
8	Ж-48	0,21	10% $\text{Ni}$	"	17	Ж-88	2,3	12,5% $\text{Ni}$	250% каолин.
9	Ж-49	0,2	7,5% $\text{Ni}$	"	18	Ж-92	1,7	12,5% $\text{Ni}$	Аргиллит

Можно видеть, что железные контакты оказались значительно менее прочными чем никелевые при применении в качестве носителя диатомита Инва.

Была сделана попытка увеличения прочности осаждением обычного железо-магниевого контакта на других носителях: американский каолин, норильский аргиллит.



Контакты, осажденные на аргиллите и каолине, оказались значительно прочнее контактов, осажденных на диатомите Инза, как это видно из таблицы 26.

### 261. Железные контакты на каолине и аргиллите.

Так как прочность контактов, осажденных на каолине, оказалась очень высокой, то изучение таких контактов представляло большой интерес.

Замена американского каолина норильским аргиллитом была бы весьма целесообразной. Поэтому проводилось изучение активности и прочности контактов, осажденных на аргиллите.

Результаты испытаний активности железо-магниевого контакта, осажденного на каолине и аргиллите приведены в таблице № 261.

Таблица № 261.

Катализаторы 100 Fe, 12,5 Mg, осажденные на каолине и аргиллите.

№ п/п	№ к-ра	Носитель	Состав исходного газа						Вых. Вых.		Примеч.
			% конц.	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	на мэ техн. газа	на мэ без- инер.	
1	И-99	Каолин пр.	125%	10,4	0,6	26,0	55,5	7,5	62	100	
2	И-81	"	125%	13,2	0,2	23,4	56,2	7,0	66	114	
3	И-86	"	125%	13,4	0,5	24,0	53,0	8,3	35	65	Осаж. 1 мин
4	И-87	"	60%	11,2	0,6	27,3	55,3	5,6	32	52	без аэр.
5	И-88	"	250%	12,4	0,4	23,3	55,8	8,1	30	52	на холо-
6	И-85	Каол. непр.	125%	11,2	0,6	27,3	55,3	5,6	38	61	ду 5 мин.
7	И-92	Аргиллит	125%	10,2	0,8	25,8	56,4	6,8	69	105	затем
8	И-93	"	125%	9,5	0,5	29,0	53,0	8,0	66	106	аэрация
9	И-80	"	125%	13,4	0,5	24,0	53,0	8,3	61	112	



Из приведенных данных видно, что на каолине и аргиллите можно получить такие же активные катализаторы как на диатомите Инза, но значительно более прочные.

Недостаточная активность катализатора Ж 86 объясняется вероятно тем, что он осаждался 1 минуту без аэрации.

Роль аэрации при осаждении железо-магниевого контакта пока неясна и требует дальнейшего выяснения.

Очевидно наилучшей пропорцией является 125% носителя, т.е. катализаторы Ж 87 и Ж 88, содержащие соответственно 60% и 250% носителя, оказались менее активными.

#### 27. Длительность жизни железного контакта.

Железо-медные контакты очень недолговечны. После 200 часов работы активность их снижается на 35% (64).

Длительная работа железо-магниевого и железо-териевого контакта представлена на рис. 27.

Катализаторы в течение 60 часов разрабатывались при температуре 235°. Активность их начала сильно расти только после повышения температуры до 250°.

Затем активность железо-магниевого контакта постепенно снижалась и после 700 часов работы упала на 40%. В течение последующих 100 часов работы активность снизилась еще на 20%.

Таким образом железо-магниевый контакт оказался значительно устойчивее обычных железо-медных контактов, т.е. после 200 часов работы (от 100 до 300 ч. после загрузки) активность его снизилась всего на 10-12% вместо 35%.

Однако устойчивость железо-магниевого контакта все же недостаточна.



Железо-ториевый контакт после достижения максимальной активности ( $112 \text{ мл/м}^3$ ) в течение первых 100 часов не снижал ее, а затем активность его быстро упала до  $70 \text{ мл/м}^3$ , после чего еще 100 часов контакт работал без потери активности, а затем кривая выходов круто пошла вниз.

Такая работа не может считаться нормальной и вероятно объясняется случайным окислением катализатора.

#### 271. Методы регенерации и получение церезина.

Вследствие того, что при длительной работе активность контакта снижается нами испытывались различные методы восстановления его активности.

Предполагая, что катализатор дезактивируется накопившимся церезином, мы выгружали катализатор во фракцию синтина, выпарившую от  $100$  до  $250^\circ\text{C}$ . Затем экстрагировали церезин кипячением в колбе с обратным холодильником и периодическим сливанием фракции.

Для определения количества церезина растворитель отгонялся с водяным паром.

После такой обработки катализатор никогда не получал активности. Однако такой контакт продолжал синтезировать церезин в количестве до  $30 \text{ гр/м}^3$  при очень небольшом выходе жидких углеводородов.

На рис. 271 представлена длительная работа катализатора с добавкой  $\text{ThV}_2(10\%)$ . После 560 часов работы церезин экстрагировался, но удаление церезина не вернуло катализатору активности. В этом опыте из 100 мл катализатора было извлечено 35 гр. церезина.

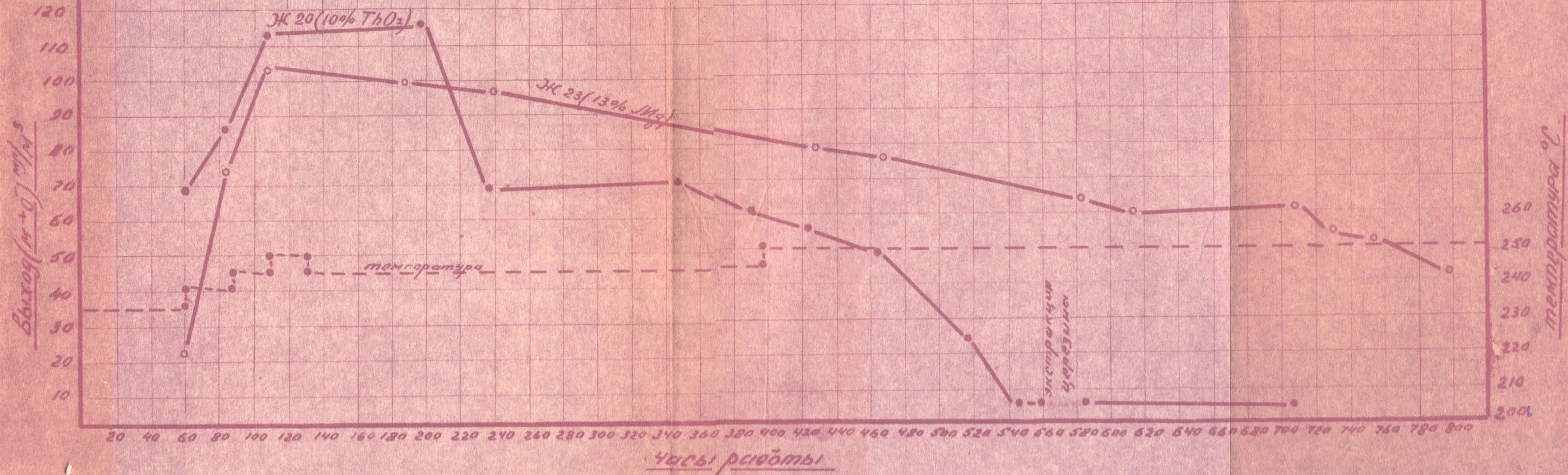
На рис. 271 представлена длительная работа катализатора К 42, с добавкой  $5\% \text{ Mg}$ . После 500 часов работы и па-



164-1

Рис. 27.

Длительная работа железных катализаторов.

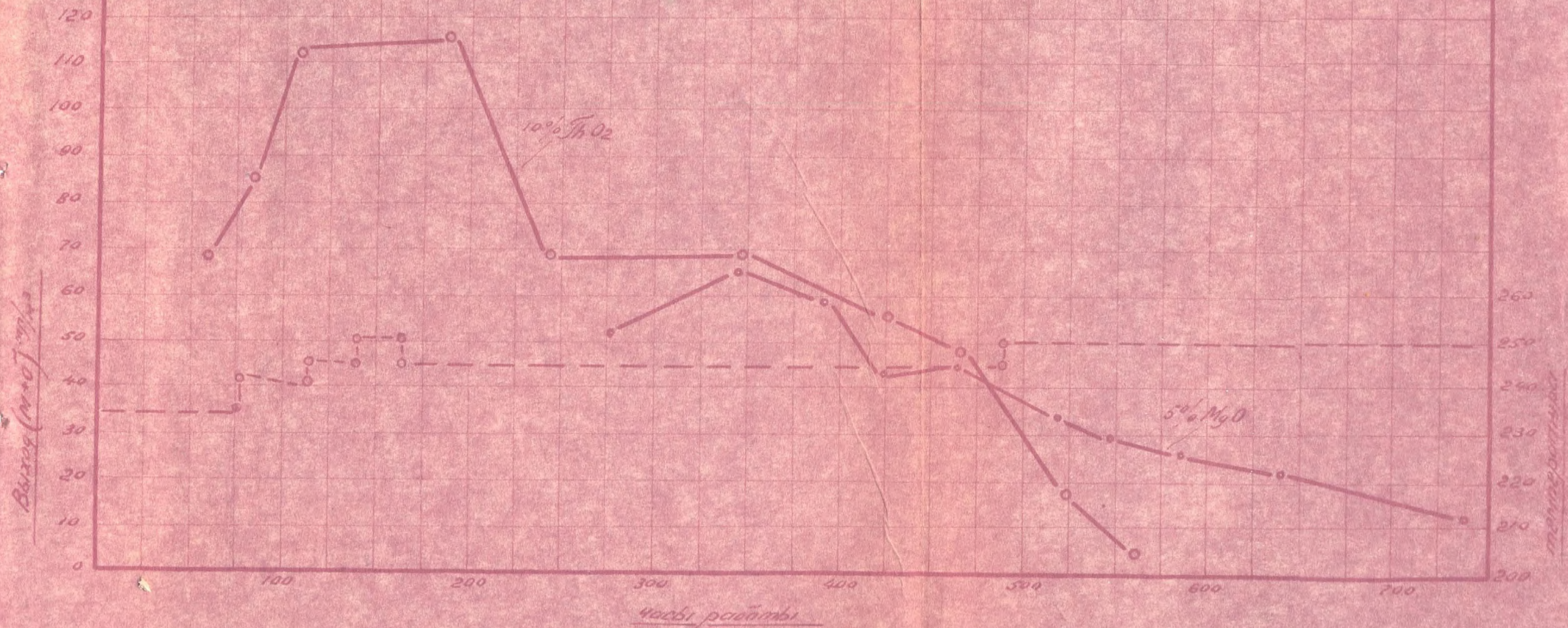




164-2

Рис 271

Изменение активности железного катализатора с 10%  $\text{FeO}_2$   
при длительной работе.





дения активности контакта из последнего экстрагировалось 20 гр. церезина, после чего активность контакта не повысилась. После экстракции над контактом в течение 44 часов пропускался си-газ при температуре  $350^{\circ}$  со скоростью 10 л/час. Затем катализатор выгружался и экстрагировался. При этом было извлечено 10 гр. церезина.

Так как экстракция церезина ни в одном опыте не дала повышения активности катализатора, то мы испытали метод продувки водородом, давший хорошие результаты при работе с никелевыми катализаторами.

Для этого над катализатором, активность которого начала снижаться, при температуре реакции вместо си-газа пропускался водород в течение 2 часов.

Как известно пропускание водорода над железо-медными контактами резко снижает его активность (64.).

С нашей точки зрения это объясняется тем, что восстанавливается слишком большое количество  $Fe_2O_3$  и необходимое соотношение  $Fe_2O_3:Fe_3O_4$  нарушается.

В случае отсутствия меди  $Fe_2O_3$  восстанавливается значительно медленнее и резкого падения активности при пропускании водорода быть не должно. Можно было даже ожидать повышения активности.

Наши опыты показали, что обработка катализатора водородом в течение одного часа при температуре синтеза не дала желаемого эффекта. Увеличение времени пропускания водорода не вернуло ему активности и даже в отдельных случаях немного снизило ее.



Таблица № 271

Опыты регенерации активности контакта продувкой водородом.

№ опы- та	До продувки								Время продув- ки водоро- дом в часах	После продувки							
	Состав газа					Выход				Состав газа					Выход		
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	и	б	и+б		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	и	б	и+б
1	22,8	0,2	14,6	55,6	6,8	20	12	32	1	24,7	0,2	11,0	56,8	8,0	21	11	32
2	13,9	0,7	23,3	54,8	7,3	6	2	8	1	16,0	0,6	20,4	56,0	7,0	10	9	19
3	12,7	0,3	26,0	53,0	8,0	11	14	25	4	16,4	0,6	21,7	53,3	8,0	6	28	34
4	-	-	-	-	-	28	10	48	2	25,5	0,5	5,8	59,9	8,2	50	27	77



Предположив, что активность катализатора снижается вследствие восстановления значительной части  $Fe_2O_3$  при длительной работе, мы испытали осторожное окисление контакта воздухом. Так как железный катализатор оказался пирофорным и при выгрузке на воздухе сильно разогревался, то мы вынимали трубку из печи и после охлаждения ее впускали воздух в трубку небольшими порциями, не давая катализатору сильно разогреться. Затем после прекращения окисления трубка снова устанавливалась в печь. Окисление катализатора также не дало положительных результатов.

Мы попытались также уменьшить количество образующегося церезина введением в катализатор небольшого количества окиси алюминия (0,2 - 0,5%).

Окись алюминия и железа дает очень мелкие кристаллы и мы полагали, что алюминий будет препятствовать образованию длинных цепей. На таких катализаторах соотношение бензин: масло действительно изменилось в пользу бензина. Однако, получить более длительно работающий контакт пока не удалось.

Исследование данного вопроса требует чрезвычайно большого промежутка времени и поэтому не могло быть закончено.

#### 8. Состав газообразных углеводородов.

В разделе 112 описана методика улавливания и анализа газообразных углеводородов, получающихся при синтезе.

В таблице 8 приведены выходы жидких и газообразных углеводородов, получающиеся на железных и никелевых контактах, а также содержание олефинов в газе.



Таблица № 28

Выход и состав газообразных углеводородов.

№ п/п	№ к-ра	Состав	Выход на м <sup>3</sup> безин. см		Газообраз- ные угле- водороды	олеф. в газе	CO	H <sub>2</sub>
			бенз.	масло				
1	Ж-71	100 Fe 12,5 Mg	28мл	28мл	11,4л.	78%	29,0	55,0
2	П-9	100 Fe 20 Mn 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70мл	60мл	13,9л.	7%	29,0	55,0
3	104	100 Ni 20 Mn 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85мл	60мл	11,7л.	18%	29,0	55,0
4	Ж-74	100 Fe 12 Mg 3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61мл	33мл	5,6л.	79%		
5	П-9	100 Ni 20 Mn 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73мл	69мл	10,9л.	16%	28,0	54,0
6	Ж-76	100 Fe 12,5 Mg	51мл	55мл	10,6л.	70%	28,7	54,3
7	Ж-75	100 Fe 12,5 Ni 6,3 Al	30мл	45мл	14,3л.	86%		

Удельный вес получившихся газообразных углеводородов соответствует примерно пропану, т.е. 1 л. весит ~ 2 гр..

Удельный вес жидких углеводородов можно принять в среднем  $d = 0,72$ .

Можно видеть, что газообразных углеводородов при синтезе получается от 15% до 50% от жидких (по весу).

При нормальной работе катализатора т.е. при хорошем выходе жидких углеводородов (100мл на железном контакте и 150-200 мл на никелевом) газообразных углеводородов получается 15-28%.

Газообразные углеводороды, получающиеся на железном контакте, содержат около 80% олефинов, которые легко могут быть превращены в высокооктановый полимербензин, тогда как газы никелевого контакта содержат всего 10-15% олефинов и могут применяться лишь как силовой газ.



### 29. Преимущества железных катализаторов.

Железные катализаторы имеют целый ряд преимуществ перед кобальтовыми и никелевыми контактами:

- 1) Железные катализаторы значительно дешевле чем никелевые и кобальтовые.
- 2) Дешевизна их устраняет необходимость в кропотливой регенерации компонентов из отработанных контактов.
- 3) Отсутствие процесса восстановления водородом при высокой температуре, от точного соблюдения режима которого сильно зависит активность контакта, снижает количество факторов, могущих влиять на воспроизводимость активности катализатора.
- 4) Отсутствие специальных камер (печей) для восстановления.
- 5) Отсутствие необходимости в дорогом чистом водороде.
- 6) Отсутствие необходимости в сложной перегрузке катализатора в токе инертного газа в специальных кублах.
- 7) Отсутствие необходимости в дистиллированной воде для отмывки катализатора.
- 8) Бензины, полученные на железных контактах богаты олефинами и имеют более высокое октановое число.
- 9) Газообразные углеводороды, неизбежно получающиеся при синтезе в количестве около 20% от веса жидких углеводородов, состоят на 80-90% из олефинов, которые легко могут быть превращены в высоко-октановый полимер-бензин. При работе с никелевыми контактами газообразные углеводороды содержат 10-15% олефинов и могут быть использованы лишь как сыпвой газ.
- 10) Синтез на железных катализаторах нужно проводить с обычным водяным газом состава  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ . Таким образом



отпадает необходимость в цеке конверсии.

11) Железный катализатор не склонен к метанированию и может быть перегрет даже <sup>на</sup>  $20^{\circ}$ , что значительно упрощает работу при синтезе и гарантирует производство от получения метана вместо бензина.

### 3. В В В О Д Н.

1) Проведены опыты по очистке растворов совместного растворения от меди внутренним электролизом (электроды  $Mn$  и  $Al$ ) и установлена полная возможность очистки без снижения соотношения  $Mn:Ni$ .

2) Установлена полная возможность замены поташа содой для осаждения катализаторов при условии обеспечения достаточной щелочности раствора при осаждении, которая достигается применением более концентрированного раствора нитратов, осаждением насыщенным раствором соды при температуре не ниже  $40^{\circ}$  в количестве 200% от теории.

3) Подтверждена опытом теоретически предполагаемая нами возможность менее тщательной отмывки катализатора при осаждении содой чем при осаждении поташем. Это дает большую экономию времени отмывки и дистиллированной воды.

4) Проведены опыты быстрого осаждения нормального контакта (в течение 1-1,5', с последующей аэрацией для окисления марганца). Установлено, что при этом для получения активных контактов требуется большая степень окисления марганца.

5) Пр<sup>в</sup>ведены опыты осаждения катализаторов на каолине. Установлено, что на каолине, при предварительном прокаливании последнего, можно получить активные контакты, дающие более 150 мл  $(m+b)/m^3$  —



6) Проведены опыты по снижению расхода никеля за счет увеличения % носителя и марганца. Опыты дали отрицательный результат.

7) Проведены опыты механического дробления формованных конбасок катализатора. Оказалось, что при этом получают кусочки, высота которых равна 3-4 диаметрам. Установлено на модельных опытах, что распределение газа при синтезе на таких кусочках такое же как на кусочках, высота которых равна диаметру и такой же выход жидких углеводородов при синтезе.

8) Разработан удовлетворительный метод определения прочности формованных кусочков катализатора на раздавливание. Установлено, что прочность никелевых контактов значительно выше прочности железных контактов при осаднении их на диатомите Инза.

9) Проведены опыты активирования контактов аммиаком в начале и в конце восстановления, а также опыты "отдувки" аммиака после восстановления.

Опыты подтвердили наше предположение, что необходимо давать аммиак в конце восстановления, а в "отдувке аммиака" нет никакой необходимости.

10) Выявлено влияние об'емного веса катализаторов на усадку их при восстановлении.

Измерения показали, что при увеличении об'емного веса усадка при восстановлении уменьшается лишь незначительно.

11) Для проверки воспроизводимости приготовлено 11 катализаторов, осадненных содой и 7 катализаторов, осадненных поташем. Средний выход при оптимальной температуре на катализаторах осадненных поташем, оказался  $\sim 195$  мл (м+б) на м<sup>3</sup> теоретического смеси, на катализаторах, осадненных содой, 170 мл.



12) Исследована работа длинного слоя контакта в реакторе с водяным охлаждением. Оказалось, что при температуре воды  $200^{\circ}$  в начальных слоях катализатора процесс синтеза быстро <sup>ра</sup> нарастает. Слой катализатора от 8 до 16 см. работает наиболее интенсивно, после чего реакция синтеза замедляется. При температуре воды  $185^{\circ}$  реакция синтеза протекает почти равномерно по всей длине катализаторного слоя при крайней неинтенсивной работе отдельных слоев.

13) Построены кривые скорости реакции при температуре воды  $185^{\circ}$  и  $200^{\circ}$ . По скоростям реакции при этих температурах в самом начале катализаторного слоя, пользуясь уравнением Аррениуса, найдена кажущаяся энергия активации реакции синтеза на данном образце катализатора ( $12630 \text{ кал/моль}$ ). Составлено энергетическое уравнение зависимости скорости реакции от температуры.

14) Вычислена максимальная температура газа при синтезе при температуре воды  $200^{\circ}\text{C}$ .

Эта температура, найденная из кинетических соображений, равна  $213^{\circ}$ , из теплового баланса  $214^{\circ}\text{C}$ .

15) С кинетической точки зрения об'яснены кривые зависимости коэффициента  $\phi = \frac{\text{выход из оптимальной смеси}}{\text{выход из данного газа}}$

от содержания в газе CO и  $\text{H}_2$ , из которых видно, что при  $(\text{H}_2) > 60\%$  выход не зависит от парциального давления водорода и сильно увеличивается при увеличении концентрации CO, а при  $(\text{H}_2) < 40\%$  выход не зависит от содержания окиси углерода.

16) Из кривой скорости реакции при температуре воды  $185^{\circ}$ , при которой реакция протекает почти изотермически, найдено, что реакция синтеза является реакцией первого порядка.



17) Установлено, что при одинаковом времени контактирования (т.е. при одинаковой объемной скорости) выход с увеличением линейной скорости уменьшается.

18) Дан теоретический метод расчета процесса синтеза для любых заданных внешних условий в предположении реакции первого порядка без тормозящего действия продуктов реакции.

Расчеты проведенные по этому методу не дали полного совпадения с опытными данными.

19) Введена примерная поправка в график зависимости скорости реакции от температуры при чем температурный коэффициент реакции оказался  $\approx 1,2$ , что указывает вероятно на тормозящее действие продуктов. Расчеты по этой кривой дали лучшее совпадение с опытными данными.

20) Предложены два метода интенсификации процесса синтеза.

а) Регулировка температур по длине катализаторного слоя, дающая возможность работать в одну ступень.

б) Работа на коротких слоях катализатора (10-15 см), т.е. на температурных максимумах с малой линейной скоростью  $\approx 1,4$  см/сек. в 2 ступени.

Предложенные методы работы дают возможность работать с объемной скоростью 300 (во втором методе, считая на обе ступени), т.е. сократить потребное количество катализатора в три раза.

21. Исходя из теоретических соображений составлен ряд новых железных контактов, могущих иметь практическое значение.

При этом установлена возможность получения активных железных контактов без введения меди. Для этого  $Fe_3O_4$  заменяется другими окислами:  $MgO, MnO, CoO, PbO_2$ .



22. Отмечено, что при одинаковом содержании окиси углерода в газе выход углеводородов, считая на пропущенный газ, на железных контактах должен быть вдвое меньше выхода на никелевых катализаторах, так как в первом случае синтез идет с образованием углекислоты, а во втором с выделением воды.

23. Установлено оптимальное количество магния и кобальта.

24. Подтверждена на опыте предполагаемая теоретически возможность промывки железного контакта водопроводной водой.

25. Установлено, что добавка поташа и железо-магниевого контакту не увеличивает общего выхода жидких углеводородов.

26. Испытаны "смешанные" катализаторы с несколькими активными добавками, не давшие положительных результатов.

27. Испытан контакт  $100\text{ Fe} + 12,5\text{ Mg}$  на длительной работе. Оказалось, что после 800 часов работы активность контакта снизилась на 37%.

28. Испытаны различные методы восстановления активности после длительной работы: продувка водородом, окисление катализаторов воздухом, экстракция церезина фракцией синтина.

Ни один из указанных методов не дал пока положительных результатов.

29. Установлено, что прочность железных контактов, осажденных на диатомите Инза, значительно ниже прочности никелевых.

30. Оказалось возможным получать прочные и активные железные контакты осаждением на аргиллите и каолине.

31. Установлено, что газообразные углеводороды, получающиеся при синтезе на железных катализаторах содержат ~80% олефинов, тогда как никелевый катализатор дает ~10% газообразных олефинов, остальное - парафины.

32. Разобраны преимущества железных контактов.



ЛИТЕРАТУРА.

1. Раллопорт и Грицевич. Заключение по отчету НИИТ за 1944 г.
2. Кальверт - Диатомиты
3. Толес. Известия А.М. XI.  
1946 г.
4. Д. Типер О. Релен и В. Фейст. Brennst + Chem  
13, 464-468 (1932).
5. Я. Эйдус. Изв. Акад. Наук. 4, 254 и 5, 349 (1944)
6. Jaap Kihler, Der Chemie Ing. Bd II 1, 451 (1937)
7. B. Wilhelm W. Jahnke and F. Aton Ind. Ing.  
Сист. 34 и 5, 562, (1943)  
и.Х.П. и 10-11, 3 (1944)
8. М. Антон, Е. Локатьер и Р. Реад. Chimie et Ind.  
~~31~~ 31 Soupl N 4 bis 421 (1934)
9. А. Баландин Усп. хим. 19, 7, 1004 (1935)
10. М. Polanyi Z. Elektro 35, 561 (1929)
11. А. Баландин, М. Марункин и М. Афанасьев  
Изв. Акад. Наук и 1, 79 (1941)  
и 1-2, 82 (1942)
12. В. Каржавин, И. Клименко, В. Полянин и Е. Каржавина. Вспл.  
НИИТО нефт. 1946 г.  
F. Fischer, Веч. 71 A, 56 (1938)
13. Д. Craxford Brennst. Chemie 20, 263, (1939)
14. O. Fieser and A. Nark Nature 118, 151 (1926)  
50, 2, 1-3.
15. G. Smith C. Hawk and P. Golden. J. Amer. Chem. Soc. 52, 3221 (1930)
16. C. Hoover M. Dugas W. Landley and Michelson  
49, 796, (1927).
17. H. Zepf and Koch. Brennstoff-Chemie 19, 397 (1929)
18. H. Koch u. F. Hieberath. Brennst. Chemie 22, 135, 145 (1941)
19. A. Schaarschmidt. M. Hinder Brennst. Chemie 13, 412 (1932)



21. H. Storch *Ind. Eng. Chem.* 37, 34B, (1945)
22. F. Fischer u. H. Dichter *Brennst. Ch.* 20, 41, 221 (1939)
23. Н. Адагуров, *В. Д. Х.* 6 210, (1936)
24. А. Рубинштейн, *Усп. хим.* 7, 7 В, 1149, (1938)
25. Н. Кобозев и Л. Клячко-Гурович *В. Д. Х.* 13, 32 (1939)
26. Н. Кобозев, В. Бродяев, С. Каверин и А. Боговлянская  
*В. Д. Х.* 6, 263 (1935)
28. F. Fischer u. K. Meyer *Brennst. Chem.* 14, 47 (1933)
30. Н. Адагуров и Н. Прохоровский *ВДХ* 12 7 4, 446 (1933)
31. Я. Зилус, *Изв. Акад. Наук* 7 4, 254, 5, 349 (1944)
32. Я. Зилус, В. Каганский и Н. Зеленович, *Изв. Акад. Наук*  
7 1, 27 (1941).
33. Х. Тейлор и Д. Лэоне *В. Д. Х.*
34. В. Маккед, *Каталит. и его промышленное применение* 172 (1 36)
35. А. Багандин *Acta phys.* 19, 1, 69 (1943)
36. A. Foster *Oil and gas* 43 15 (1944)
37. V. Komarevsky and C. Riess *Petr. Refin* 23 Nov 91 (1944)
38. A. Foster *Oil and gas* 43, 36 (1945)
39. V. Komarevsky and C. Riess *Nat. Petrol. News* 37, 6, 97,  
(1945)
40. M. Kellogg *Nat. Petr. News.* 37, 2 44, (1945)
41. F. Fischer u. K. Meyer *Brennst. Chem.* 14, 36, (1933)
42. Н. Кобозев, *Acta phys.* 21, 289 (1946)
43. А. Рубинштейн и Н. Прибытова 21, 79 (1946)
44. Добучин *В. Д. Х.*, 15, 942, (1941)
45. Л. Черный *Вед. НИТО и Т* 3, 1 (1946)
46. F. Fischer, D. Kuelen u. W. Seibert *Brennst. Chem.* 13, 461 (1932)
47. Д. Орбачко, *Вед. НИТО и Т* 3, 27, (1946)
48. K. Fujimura, S. Tsumoka and K. Kawanishi *J. Soc. Chem. Ind. Japan*  
37, 395B3 (1934)
49. F. Fischer u. K. Meyer *Brennst. Chem.* 14, 64 (1933)



50. K. Fujimura and T. Imaseoka J. Soc. Chem. Ind. Jap. 36, 414 (1933).
51. С. Рогинский. Ж.Т.Х. 5, 175 (1934) 36, 414, (1933)
52. Н. Кобозев. Ж.Т.Х. 13, 1, (1929)
53. Fujimura and Imaseoka J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, 120 B, (1933)
54. S. Karkhanavich J. Morrell and G. Egloff Catalysis Inorganic and Organic. 40, (1940)
55. И. Адалуров и П. Браунинг. Ж.Т.Х. 5, 136, (1934)
56. Я. Эадус и Н. Зелинский Изв. АН. 1, 45, 4, 190 (1942)
57. Я. Эадус и Н. Зелинский Изв. АН. 2, 289, (1940).
58. S. Hamai Bull. Chem. Soc. Japan 16, 212, (1941)  
J. Chem. Soc. Jap. 62, 516 (1941);  
Chem. Abstr. 36, 739 (1942).
59. Imaseoka, Murata, Makino. Journ. of the Soc. Chem. Ind. Japan, 1939, m42 стр 107 B-121 B.
60. Fischer. Brennst.-Chem. 1930 II, 489.
61. Масиц. loco cit стр 120.
62. Масиц. loco cit стр 73.
63. Мурата и Имада. Sci. papers Inst. Phys. Chem. Research 118-31. 1939 24.
64. Вайнштейн. Отчет ВНИИ по металлам Конференция за 1941-42 гг.
65. Эадус и М. Межнер Докл. Всесоюз. конф. по Катализу 1947г. Изд. АН СССР. стр 38.



История  
ТЕХА